

SÉRIE A N° 421

N° D'ORDRE :

445

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Marie-Louise BROUTY

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES
AZOTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

7 JUIL 1942

Soutenues le

1942 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL	Président.
E. DARMOIS	} Examinateurs.
AUDUBERT	

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

SÉRIE A n° 424

N° D'ORDRE :

445

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Marie-Louise BROUTY

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES
AZOTURES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1942 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL *Président.*

E. DARMOIS { *Examineurs.*

AUDUBERT }

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires..... } M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... P. MONTEL, Professeur, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires.. } LÉON BRILLOUIN.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIEAU.
VESSIOT.
PORTIER.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
Ch. FABRY.
LÉON BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

CAULLERY.
E. CARTAN.
E. BOREL.
A. COTTON.
J. DRACH.
M. GUICHARD.
LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ T Zoologie.
L. BLARINGHEM..... T Botanique.
G. JULIA..... T Analyse supérieure.
C. MAUGUIN T Minéralogie.
A. DENJOY..... T Géométrie supérieure.
L. LUTAUD T Géographie physique et géologie dynamique.
G. BRUHAT T Physique.
E. DARMOIS..... T Enseignement de physique.
A. DEBIERNE T Physique Générale et Radioactivité.
A. DUFOUR T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER T Chimie-Physique.
M. JAVILLIER..... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB T Géologie.
P. PASCAL T Chimie générale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et Physique Mathématique.
E. ESCLANGON..... T Astronomie.
H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH T Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE T Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
PRENANT..... T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS T Mécanique rationnelle.
HACKSPILL T Chimie minérale.

TOUSSAINT Technique aéronautique.
M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique analytique.
GAULT Chimie (P. C. B.).
CROZE Recherches physiques.
DUPONT..... T Théories chimiques.
VALIRON T Calcul différentiel et intégral.
BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN Théories physiques.
VAVON T Analyse et mesures chimiques.
G DARMOIS T Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
CHATTON T Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
Jacques BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique.
M^{me} JOLIO-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES T Recherches physiques.
GRASSÉ T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST T Chimie organique.
BOULIGAND Mathématiques.
CHAUDRON Chimie (P. C. B.).
WYART Minéralogie.
TEISSIER Zoologie.
MANGENOT Biologie végétale (P. C. B.).
P. AUGER Physique.
MONNIER..... Physiologie générale.
PIVETEAU Géologie.
ROCARD..... Physique.
H. CARTAN Calcul différentiel.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique et d'Électrochimie de l'École pratique des Hautes-Études, à l'Institut de Chimie, sous la direction de M. René AUDUBERT à qui j'exprime mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Mademoiselle QUINTIN, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, a bien voulu également s'intéresser à mon travail et je suis heureuse de la remercier des conseils qu'elle m'a prodigués ; ses travaux ont été pour moi une aide précieuse ; j'adresse également mes remerciements à M. CHATELET, chef de Travaux à l'Institut de Chimie, dont l'esprit critique m'a guidé au cours de mes recherches.

Je prie Monsieur le Professeur HACKSPILL, Directeur de l'Institut de Chimie, de trouver ici l'expression de ma vive gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES AZOTURES

INTRODUCTION

La plupart des recherches, peu nombreuses d'ailleurs, concernant l'étude électrochimique de l'acide azothydrique et de ses composés en solution ont été guidées par le désir de mettre en évidence l'existence de l'ion monovalent N_3^- et d'établir ses caractéristiques physico-chimiques.

Des travaux fort anciens, contemporains de la découverte de l'acide par CURTIUS (1) en 1891, sur l'électrolyse de solutions de N_3H et d'azotures alcalins, tels que ceux de HITTORF (2), PERATONER et ODDO (3) SZARVASY (4) et plus tard ceux de BRINER et WINKLER (5) n'ont conduit à aucun résultat net. Tous ces travaux montrent que le produit de la décharge anodique, sur une électrode de platine, est constitué par de l'azote normal, avec un rendement voisin de l'unité. Par ailleurs, TURRENTINE (6) et BROWNE (7) ont observé au cours de l'électrolyse de solutions d'azotures alcalins, une attaque de l'anode métallique avec formation d'azoture correspondant. Parmi ces recherches, celles de BRINER et WINKLER, présentent un intérêt particulier : ces auteurs ont en effet cherché les premiers, à identifier l'azote anodique à l'azote actif de STRUTT, mais les électrolyses faites à l'obscurité n'ont relevé aucune luminescence visible caractéristique.

Récemment R. AUDUBERT et E. T. VERDIER (8), utilisant ces dispositifs de haute sensibilité que sont les compteurs photo-électriques, ont mis en évidence l'émission d'un rayonnement ultra-violet au cours de l'électrolyse, caractérisé par des bandes spectrales qui permettent d'identifier la présence d'azote activé électroniquement, différent cependant de l'azote de STRUTT.

Ce résultat les a conduits à donner un mécanisme de la décharge de l'ion N_3^- , l'azote normal recueilli anodiquement passant préalablement par la forme activée, métastable de vie moyenne très courte. (R. AUDUBERT et C. RACZ (9) : $2,5.10^{-3}$ sec.)

L'étude de la conductibilité de l'acide azothydrique et des azotures alcalins faite par HANTZSCH (10), WEST (11), OSTWALD (12), OLIVERI-MANDALA (13), plus récemment par BIRCHENBACH et HUTTER (14) a conduit d'une part à la détermination des conductibilités limites et par suite à la conductibilité ionique de l'anion N_3^- et d'autre part à la constante de dissociation de l'acide.

Récemment A. C. TAYLOR et L. F. NINMS (15) après une première tentative de RIESENFELD (16) ont réalisé une électrode à azoture d'argent réversible par rapport aux ions N_3^- .

Ce résultat a retenu particulièrement mon attention car une telle électrode permet alors d'atteindre les grandeurs caractéristiques de l'ion N_3 (s'il existe) telles que potentiel normal, rayon ionique, coefficient d'activité, dans les solutions des différents azotures.

Ceci m'a conduit à entreprendre l'étude de l'activité de l'azoture de thallium, sel qui se prête particulièrement bien à ces déterminations du fait qu'il est un des rares azotures de métaux lourds stable en solution ; par ailleurs sa solubilité relativement faible ne présente pas d'inconvénient puisque le domaine de concentration intéressant à étudier, aux fins de confronter les résultats expérimentaux à ceux prévus par la théorie moderne des électrolytes, est précisément celui des grandes dilutions.

NOTION D'ACTIVITÉ

L'application des lois thermodynamiques aux électrolytes forts a montré que, dans la plupart des cas, elles ne peuvent rendre compte des résultats expérimentaux que si on substitue dans leur expression, à la concentration, une grandeur hypothétique, l'activité. Cette grandeur a été introduite par LEWIS ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ indépendamment de toute hypothèse sur la structure des solutions, pour établir une thermodynamique rigoureuse de ces dernières.

Ainsi donc, tout phénomène thermodynamique conduisant à la mesure de l'énergie libre permet de déterminer l'activité.

Comme nous le verrons, la mesure des forces électromotrices de piles convenablement choisies est une des méthodes les plus précises de détermination de l'énergie libre de la réaction dont la pile est le siège et par suite de l'activité moyenne d'un électrolyte ; elle permet, d'autre part, d'obtenir avec une bonne approximation, les activités individuelles des ions.

ACTIVITÉ MOYENNE. ACTIVITÉ INDIVIDUELLE DES IONS.

Considérons une chaîne constituée par une solution d'un électrolyte $A_{1\nu_2} M_{1\nu_1}$ dans laquelle sont plongées deux électrodes, l'une d'elles, étant réversible par rapport à l'anion A , (constituée en général par un métal M_2 en contact avec un sel peu soluble de M_2 et de l'acide dont A_1 est l'anion) l'autre réversible par rapport au cation (métal M_1 ou amalgame métallique de M_1).

Soit c la concentration de l'électrolyte dont la dissociation donne ν_1 ions M_1 de valence z_1 et ν_2 ions A_1 de valence z_2 . Le nombre total d'ions libérés par une molécule est :

$$\nu = \nu_1 + \nu_2.$$

La solution étant électriquement neutre on a

$$\nu_1 z_1 = \nu_2 z_2.$$

Soient a_1 , a_2 , f_1 , f_2 les activités et les coefficients d'activité respectifs du cation et de l'anion, on a :

$$(1) \quad a_1 = \nu_1 c f_1 \quad a_2 = \nu_2 c f_2$$

et le coefficient d'activité moyen f est défini par la relation :

$$(2) \quad f^\nu = f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2}.$$

Si nous prenons comme état de référence l'état dans lequel a_1 et a_2 sont égaux à l'unité, la variation d'énergie libre est donnée par la formule :

$$(3) \quad F - F_0 = RT \text{ Log } a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}.$$

Soit E la force électromotrice de la pile, celle-ci est le siège d'un travail utilisable — n FE, n étant le nombre de Faradays traversant l'élément.

Par suite si E_0 est la force électromotrice de la pile dans l'état de référence (potentiel normal) on a :

$$(4) \quad E = E_0 - \frac{RT}{nF} \text{ Log } a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2}.$$

D'où en tenant compte de (1) et (2) :

$$(5) \quad E = E_0 - \frac{\nu RT}{nF} \text{ Log } (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu} c f.$$

relation qui peut s'écrire

$$(6) \quad E = E_0 - \frac{\nu RT}{nF} \text{ Log } (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu} C - \frac{\nu RT}{nF} \text{ Log } [\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu} f.$$

De même si on mesure par rapport à une électrode de référence le potentiel de l'une des électrodes de la pile précédente, on a pour l'anion :

$$(7) \quad E = E_{0A} - \frac{RT}{nF} \text{ Log } a_1^{\nu_1} = E_{0A} - \frac{\nu_2 RT}{nF} \text{ Log } c - \frac{\nu_2 RT}{nF} \text{ Log } f_2$$

et pour le cation :

$$(8) \quad E = E_{0M} - \frac{RT}{nF} \text{ Log } a_1^{\nu_1} = E_{0M} - \frac{\nu_1 RT}{nF} \text{ Log } c - \frac{\nu_1 RT}{nF} \text{ Log } f_1$$

E_{0A} et E_{0M} étant les potentiels normaux de l'anion et du cation.

Le troisième terme du membre de droite dans chacune des relations (6) (7) et (8) correspond à l'écart que présente la solution réelle par rapport à la solution idéale.

On voit que si on connaît E_0 la détermination de E permettra de calculer directement les coefficients d'activité f_1 et f_2 .

ACTIVITÉ ET INTERACTION IONIQUE. THÉORIE DE DEBYE-HÜCKEL

De nombreuses tentatives ont été faites par les physiciens pour rattacher la notion d'activité à un mécanisme physique (BJERRUM ⁽¹⁹⁾, VAN LAAR ⁽²⁰⁾, MILNER ⁽²¹⁾, GOSH ⁽²²⁾) mais la théorie des interactions ioniques de DEBYE-

HÜCKEL ⁽²³⁾, bien qu'encore imparfaite, est la seule qui ait apporté une contribution importante à la connaissance de la structure des électrolytes.

La théorie de DEBYE-HÜCKEL postule la dissociation complète, à toute concentration, des électrolytes forts et attribue aux interactions électrostatiques entre les ions l'écart par rapport aux lois idéales.

Elle admet statistiquement qu'un ion central est entouré d'une atmosphère d'ions dans laquelle prédominent les ions de signe contraire. Les liaisons entre l'ion central et les ions de son atmosphère ionique sont déterminées par le potentiel total φ_i (somme du potentiel dû à l'ion central et du potentiel dû aux ions) en un point de l'atmosphère ionique à une distance r de l'ion central.

En combinant le principe de la répartition de BOLTZMANN et la loi d'attraction électrostatique, DEBYE et HÜCKEL calculent le potentiel φ_i qui satisfait à l'équation différentielle.

$$9) \quad \Delta\varphi_i = -\frac{4\pi}{D} \sum \epsilon z_i n_i e^{-\frac{\epsilon z_i \varphi_i}{kT}}$$

où les lettres ont la signification suivante :

D = la constante diélectrique du milieu.

ϵ = la charge de l'électron.

z_i = la valence des ions d'espèces i .

n_i = le nombre d'ion par cc.

k = la constante de BOLTZMANN.

T = la température absolue.

DEBYE n'a résolu qu'incomplètement cette équation, en se limitant aux deux premiers termes du développement en série de l'exponentielle, c'est-à-dire en admettant :

$$e^{-\frac{\epsilon z_i \varphi_i}{kT}} \approx 1 - \frac{\epsilon z_i \varphi_i}{kT}.$$

approximation qui restreint le domaine de validité de la théorie.

L'équation différentielle (9) peut alors être intégrée et l'on peut écrire :

$$10) \quad \varphi_i(r) = \frac{\epsilon z_i}{Dr} - \frac{\epsilon z_i}{Dr} \left[1 - \frac{e^{\chi(a-r)}}{1 + \chi a} \right]$$

avec

$$11) \quad \chi = \sqrt{\frac{4\pi N \epsilon^2}{1000 DkT} \cdot \sum c_i z_i^2}$$

et N étant le nombre d'Avogadro ; a représente le « rayon ionique » de l'ion central, c'est la plus petite distance à laquelle les ions de l'atmosphère ionique peuvent s'approcher de l'ion central.

Le premier terme du membre de droite de la relation (10) représente le potentiel dû à l'ion central, le deuxième :

$$\Phi(r) = -\frac{\varepsilon z_i}{Dr} \left[1 - \frac{e^{\chi(a-r)}}{1 + \chi a} \right]$$

représente le potentiel dû à l'atmosphère ionique.

Nous avons vu précédemment (6) (7) et (8) que le terme de la forme :

$$\frac{v_i RT}{nF} \text{Log } f_i$$

représente l'écart entre la solution réelle et la solution idéale, dû comme l'a supposé DEBYE aux interactions ioniques. Mais $\log f_i$ peut être calculé, à partir du travail de charge de tous les ions W. En effet si on désigne par A l'énergie libre réelle, par A_0 l'énergie libre correspondant à la solution idéale (tous les ions étant dépourvus de leur charge),

$$A = A_0 + W$$

relation que s'identifie à :

$$(12) \quad W = \frac{v_i RT}{nF} \text{Log } f_i.$$

Le travail W s'exprimant lui-même en fonction du potentiel Φ , DEBYE aboutit finalement à la relation

$$(13) \quad \text{Log } f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1 + \chi a_i}$$

expression qui pour des solutions diluées se réduit, en négligeant le terme χa_i devant 1, à :

$$(14) \quad \text{Log } f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \chi.$$

En tenant compte de l'expression de χ (11) la relation (14) s'écrit

$$(15) \quad \text{Log } f_i = -Bz_i^2 \sqrt{\sum c_i z_i^2} = -Bz_i^2 \sqrt{\mu}.$$

B étant une constante universelle.

Sous cette forme, elle montre que pour des solutions diluées le coefficient d'activité d'un ion d'espèce i , ne dépend, à température constante, que de la force ionique du milieu $\mu = \sum c_i z_i^2$. Elle confirme par le calcul, le principe de la « force ionique » établi antérieurement par LEWIS, à partir de données expérimentales.

La théorie de DEBYE permet également de calculer le coefficient d'activité moyen.

La relation (2) peut s'écrire :

$$(16) \quad \nu \text{Log } f = \sum \nu_i \text{Log } f_i$$

expression qui devrait comporter autant de paramètres a_i , qu'il y a d'espèces d'ions dans la solution. Si on suppose, ce qui est vrai pour un assez grand nombre d'électrolytes, que tous les ions de la solution ont des rayons ioniques sensiblement égaux, la relation (16) s'écrit :

$$(17) \quad \nu \text{Log } f = -\frac{\varepsilon^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1 + \chi a} \sum \sqrt{\nu_i c_i z_i^2}$$

a représente alors le « rayon moyen » des ions de la solution.

Formule de Gronwall et La Mer. — Comme nous l'avons vu précédemment DEBYE et HÜCKEL n'ont donné qu'une solution approchée à l'expression de $\log f_i$ en se limitant aux deux premiers termes du développement en série de l'exponentielle dans l'équation différentielle (9); GRONWALL, LA MER et SANDVED (24) se sont efforcés de généraliser la théorie de DEBYE et HÜCKEL en cherchant une solution à l'équation (9) non simplifiée. Ils ont abouti à une série convergente qui donne pour l'expression de $\text{Log } f_i$, dans le cas d'un électrolyte symétrique (sel donnant en solution 2 espèces d'ions de même valence ($z_1 = -z_2 = z$)) :

$$(18) \quad \text{Log } f_i = -\frac{\varepsilon^2 z^2}{2DkTa} \cdot \frac{x}{1+x} - \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{DkTa} \right)^{2m+1} [1/2 X_{2m+1}(x) - 2m Y_{2m+1}(x)]$$

avec $x = \chi a$,

χ ayant la même expression que précédemment. Les fonctions $X(x)...$ et $(Yx)...$ ont été évaluées numériquement par GRONWALL, LA MER et SANDVED pour un certain nombre de valeurs de x . Ils ont calculé suffisamment de termes de la série pour permettre la confrontation de la théorie avec les résultats des mesures les plus précises.

DÉTERMINATION ELECTROMÉTRIQUE DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

Nous avons vu plus haut que la mesure de la force électromotrice de piles convenablement choisies permettait de calculer les coefficients d'activités, si l'on connaissait le potentiel normal E_0 , grandeur inaccessible directement à l'expérience, avec précision.

Détermination de E_0 . — *Méthode de LEWIS.* — La méthode la plus simple, donnée par LEWIS consiste à étudier les variations de la quantité :

$$(19) \quad E'_0 = E + \frac{\nu RT}{nF} \text{Log } (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu_c}$$

qui s'écrit aussi en tenant compte de la relation (5)

$$(20) \quad E'_0 = E_0 - \frac{\nu RT}{nF} \text{Log } (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu_f}$$

en fonction de $\sqrt{c}$ ou mieux encore de la racine carrée de la force ionique $\sqrt{\mu} = \sqrt{\sum c_i z_i^2}$ et à l'extrapoler pour $c = 0$.

Lorsque c tend vers 0, f tend vers 1, la limite de E'_0 est égale à E_0 .

Si la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{\mu})$ est assimilable à une droite dans la région des grandes dilutions, l'extrapolation se fait sans difficulté.

Cette détermination indépendante de toute théorie, doit cependant conduire pour les grandes dilutions, si la théorie de DEBYE-HÜCKEL s'applique, à un résultat analogue à celui que prévoit la théorie, et en particulier, la tangente à la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{\mu})$, à l'origine, doit avoir une pente déterminée. En effet si l'on transporte dans l'expression (20) la valeur de $\text{Log } f_i$ calculée par la formule limite (15) de DEBYE, on a :

$$(21) \quad E'_0 \rightarrow E_0 + (-\nu z_1 z_2) \frac{RTB}{nF} \sqrt{\sum c_i z_i^2}.$$

Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine est :

$$(-\nu z_1 z_2) \frac{RTB}{nF}.$$

L'application de la méthode de LEWIS, dans la plupart des cas, conduit à des résultats incertains. Elle postule en effet :

1° Que les mesures aux grandes dilutions soient faites avec précision ;

2° Que la courbe possède une portion rectiligne, et cela suffisamment près de l'origine pour que l'extrapolation soit légitime.

Or, les mesures aux grandes dilutions sont incertaines, d'une part en raison de la faible conductibilité de la solution, d'autre part parce que l'équilibre entre l'électrode et les ions s'établit mal dans de telles solutions.

De plus les courbes ne possèdent, dans bien des cas, qu'une portion rectiligne trop réduite pour justifier l'extrapolation. Cependant si la portion rectiligne extrapolable possède la pente prévue par la théorie DEBYE, la valeur obtenue pour E_0 peut être considérée comme correcte. Mais si la pente est différente de la pente théorique, la détermination de E_0 est incertaine. Il se peut en effet que la théorie de DEBYE ne s'applique pas à l'électrolyte étudié dans aucun domaine de concentration, ou bien que les derniers points expérimentaux dignes de foi soient encore trop éloignés de l'origine pour que la loi limite soit applicable ; dans ce cas la courbe présenterait un changement d'orientation, vers l'origine, dans une région inaccessible à l'expérience, comme certains auteurs l'ont déjà signalé.

Méthode de La Mer. — LA MER a proposé la méthode suivante plus rigoureuse pour atteindre E_0 .

Il calcule E_0 à partir des valeurs expérimentales de E'_0 et des valeurs correspondantes de $\text{Log } f_i$ calculées par la formule (18), pour différentes valeurs arbitraires du rayon ionique a . Il obtient ainsi pour chaque valeur de a une série

de valeurs de E_0 dépendant de la concentration. Lorsqu'il trouve une valeur de a pour laquelle E_0 ne varie plus, cela veut dire que la formule utilisée pour le calcul de $\text{Log } f_i$ s'applique et d'autre part que les valeurs de E_0 et de a sont bien celles du potentiel normal et du rayon ionique cherchés.

Dans un certain domaine de concentration, les courbes $E_0 = \psi(a, \sqrt{\mu})$ sont des droites concourantes. Le point d'intersection de deux de ces droites donne E_0 , ce qui permet d'abrégier les tâtonnements.

ÉTUDE DE L'AZOTURE DE THALLIUM

Je me suis donc proposé de déterminer :

1° Le coefficient moyen d'activité de l'azoture de thallium ;

2° Le coefficient d'activité de l'ion Tl^+ dans les solutions d'azoture de Tl ;

3° Le coefficient d'activité de l'ion N_3^- dans les mêmes solutions.

Pour cela, j'ai étudié la F. E. M., des piles constituées par les chaînes électrolytiques suivantes, à différentes concentrations et à la température de 25° :

- (I) $\overline{Tl \text{ (amalgame 2 phases)}} / \underset{c}{N_3Tl} / \underset{c}{N_3Ag} / \underset{+}{Ag}$
 (Électrode réversible par rapport aux ions Tl^+) (Électrode réversible par rapport aux ions N_3^-)
- (II) $\overline{Tl \text{ (amalgame 2 phases)}} / \underset{c}{N_3Tl} / KCl \text{ sat.} / KCl \text{ 0,1N} / \underset{+}{AgCl} / \underset{+}{Ag}$
 (Électrode de référence)
- (III) $\underset{+}{Ag} / \underset{+}{N_3Ag} / \underset{c}{N_3Tl} / KCl \text{ sat.} / KCl \text{ 0,1N} / \underset{-}{AgCl} / \underset{-}{Ag}$

La F. E. M. de la chaîne I (pile sans transport) en adoptant la convention de signe établie par LEWIS est égale à :

$$(22) \quad E = E_0 - \frac{RT}{F} \log c^2 f_{Tl^+} \cdot f_{N_3^-}$$

où E_0 est le potentiel normal de la pile, f_{Tl^+} et $f_{N_3^-}$ les coefficients d'activité respectifs des ions Tl^+ et N_3^- .

Le coefficient d'activité moyen f étant défini par la relation :

$$f = (f_{Tl^+} \cdot f_{N_3^-})^{1/2}$$

l'expression (22) équivaut à :

$$(23) \quad E = E_0 - \frac{2RT}{F} \log cf.$$

La F. E. M. de la chaîne II est égale à :

$$(24) \quad E = E_{0Tl} - \frac{RT}{F} \log cf_{Tl^+} + E_{(Ag/AgCl)} + \pi$$

E_0 représentant le potentiel normal de l'amalgame de Tl, f_{Tl} le coefficient d'ac-

tivité de l'ion TI^+ , $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-)}$ le potentiel de l'électrode argent-chlorure d'argent utilisée comme électrode de référence, π le potentiel de jonction entre les solutions N_3TI et KCl saturé.

La F. E. M. de la chaîne III est égale à :

$$(25) \quad E = E_{0\text{N}_3^-} + \frac{RT}{F} \text{Log } cf_{\text{N}_3^-} + E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} + \pi$$

E_0 représentant le potentiel normal de l'ion N_3^- , $f_{\text{N}_3^-}$ le coefficient d'activité de cet ion, $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ et π ayant les mêmes significations que précédemment.

On voit donc qu'en tenant compte du potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'électrode à hydrogène prise pour origine des potentiels, et en négligeant le potentiel de jonction $\text{N}_3\text{TI}/\text{KCl}$ saturé, les expressions (24) et (25) donnent :

$$(26) \quad E_{\text{TI}^+} = E_{0\text{TI}^+} - \frac{RT}{F} \text{Log } cf_{\text{TI}^+}$$

$$(27) \quad E_{\text{N}_3^-} = E_{0\text{N}_3^-} + \frac{RT}{F} \text{Log } cf_{\text{N}_3^-}$$

Les expressions (23), (26), (27) permettent, connaissant les E_0 de calculer f , f_{TI^+} , $f_{\text{N}_3^-}$.

APPAREILLAGE ET PRODUITS

Appareillage. — Les F. E. M. sont mesurées par la méthode d'opposition avec un potentiomètre A. O. P. permettant d'atteindre 1.10^{-4} volt.

L'appareil de zéro est un galvanomètre donnant sur une échelle placée à 1 mètre une déviation de 1 mm. pour 1.10^{-10} ampère.

L'élément Weston a une force électromotrice de 1,0186 volt à 18° . Il est fréquemment comparé à un étalon lui-même contrôlé. La pile étudiée est montée dans un vase à deux compartiments identiques réunis par une branche horizontale à robinet non graissé. Nous décrirons plus loin le montage de ces piles. Elles sont placées dans un thermostat à air chauffé électriquement et réglable pour les températures comprises entre 20 et 30° à $0,1$ degré près. Ce thermostat est construit de telle sorte qu'on peut effectuer une série de mesures pendant 12 heures consécutives sans avoir à l'ouvrir. Il porte sur une de ses parois un certain nombre de bornes qui traversent la paroi et qui reliées à un combinateur multiple à godets de mercure, permet de connecter entre eux tous les couples possibles d'électrodes si bien qu'on peut à la fois mesurer la F. E. M. de la pile sans transport, le potentiel de chacun des compartiments par rapport à une électrode de référence, et contrôler le système d'électrodes de référence. Des thermomètres au $1/10^\circ$ de degré placés en différents points du thermostat, et dans les piles elles-mêmes, permettent de s'assurer de l'équilibre de température.

La lecture des thermomètres se fait à l'aide de voyants ménagés dans la paroi du thermostat. Toutes les mesures sont faites à $25^{\circ} \pm 0,1$.

Produits. — L'eau bidistillée sur Pyrex utilisée pour toutes les solutions a les caractéristiques suivantes : $pH = 6,95$, conductibilité : $1,5 \cdot 10^{-6}$ (ohm-cm) $^{-1}$.

Le mercure pur de Merck redistillé sous pression réduite est conservé sous azote dans un ballon de CHANCEL.

L'azote est purifié par passage sur une solution alcaline d'hydrosulfite de soude, puis sur un laveur à eau contenant une solution d'azoture de thallium à la même concentration que celle utilisée pour la mesure.

Le chlorure de potassium utilisé dans la préparation des électrodes au calomel était recristallisé trois fois, la dernière cristallisation étant faite dans l'eau bidistillée.

L'azoture de sodium, le chlorure de sodium sont des produits Prolabo purs pour analyses recristallisés deux fois dans l'eau bidistillée.

L'azoture de Tl est préparé par moi de la façon suivante : On traite une solution 0,1 M de nitrate de Tl recristallisé par une solution 0,1 M d'azoture de sodium dans un cristalliseur à la température ordinaire. L'azoture de Tl précipite en poudre légèrement jaunâtre, qu'on lave à l'eau bidistillée (la solubilité de l'azoture de Tl à 25° est de 3,6 gr. environ pour 1.000 gr. d'eau). On essore et sèche sur une plaque dans un dessiccateur à vide. Il faut manipuler l'azoture avec soin, en évitant tout échauffement car il déflagre très facilement, même au choc.

L'amalgame de Tl contenant 45 gr. de Tl pour 100 gr. de Hg est constitué par une phase solide en équilibre avec le liquide. Son point de fusion est de 40° (25a). Il est préparé à partir de Tl pur de Merck décapé rapidement par SO_4H_2 très dilué, lavé et séché entre papier filtre puis jeté rapidement dans la quantité correspondante de mercure, placée dans un ballon de Chancel, recouverte d'une solution diluée de NO_3Tl légèrement acide pour dissoudre les traces d'oxyde, (environ 0,1 M) dans laquelle passe un courant d'azote et agité à froid jusqu'à ce que Tl métallique soit passé à l'état d'amalgame deux phases.

L'amalgame est conservé dans le ballon de Chancel en maintenant une atmosphère d'azote, sous la solution de NO_3Tl .

Solutions. — Toutes les solutions sont faites par dilution avec de l'eau bidistillée, d'une solution mère préalablement titrée.

Les solutions de chlorures sont dosées à l'état de chlorure d'argent. Les solutions d'azotures à l'état d'azoture d'argent.

Etant donnée la faible solubilité de l'azoture de Tl dans la solution mère (0,0145 m) le dosage de l'ion N_3^- par la méthode précédente à l'état de sel d'argent n'a pu être contrôlé par le dosage du Tl, les méthodes de dosage de cet élément n'étant pas suffisamment précises pour donner un résultat satisfaisant.

Préparation des Électrodes.

Électrode de thallium. — Elle est constituée par l'amalgame deux phases à 45 % préparé comme il a été dit plus haut.

D'après R. W. RICHARDS et FARRINGTON DANIELS ^(25a) qui ont étudié le comportement électrochimique et thermochimique des amalgames de thallium nous avons choisi cette concentration car le potentiel de l'amalgame reste constant, lorsque la concentration en Tl augmente, à partir d'un point de saturation (apparition de la phase solide) qui correspond à 43,3 % à 20°, 44, 5 % à 30° et 45,8 % à 40°.

Le potentiel de cet amalgame à 25° est, d'après ces auteurs de $24,9 \cdot 10^{-4} \text{v.}$ plus positif que le thallium électrolytique, tandis que d'après G. JONES et W. C. SCHUMB l'écart est de $28 \cdot 10^{-4} \text{v.}$

Il est nécessaire de chauffer cet amalgame au moment de l'utilisation sous la solution mère et en présence d'azote pour éviter l'oxydation, de façon à ce qu'il ne se forme qu'une phase. On prélève alors à la fois solution et amalgame, à l'aide d'une pipette effilée, on décante la solution qu'on remplace d'abord par de l'eau distillée débarrassée d'air, puis plusieurs fois avec la solution d'azoture de Tl avec laquelle il doit être mis en présence et où on a fait passer au préalable un courant d'azote.

Électrodes à azoture d'argent. — L'électrode réversible par rapport aux ions N_3^- est une électrode du type :



Cette électrode n'a été préparée et étudiée jusqu'ici que par A. C. TAYLOR et L. F. NIMS ⁽¹⁵⁾. Il m'a paru important, avant d'utiliser des électrodes de ce type, pour la détermination des coefficients d'activité, de m'assurer de leur stabilité et de leur reproductibilité. C'est pourquoi j'ai apporté un soin tout particulier à leur préparation et à la détermination de leur potentiel en faisant porter les mesures sur un grand nombre de spécimens.

Un fil de platine de 5 cm. de longueur et de 0,4 mm. de diamètre soudé à un tube de cristal, enroulé en hélice, est argenté sous très faible densité de courant 8 à 10 milliampères pendant 10 heures dans une solution 0,5 N de cyanure double d'argent et de potassium sans excès de cyanure de potassium, les deux électrodes étant maintenues très éloignées l'une de l'autre (vase en H ayant une branche horizontale de 20 cm.) de façon à éviter la diffusion des ions CN^- vers la cathode, et à l'abri de la lumière. Le dépôt brillant et adhérent est lavé abondamment dès l'arrêt du courant. On prépare ensuite une pâte de Ag_2O par précipitation de nitrate d'argent par la soude. Le précipité à grains fins lavé, essoré, est ensuite délayé avec de l'eau de façon à former une pâte dont on enrobe la spirale de platine argenté. On réduit l'oxyde au four électrique vers 400° pendant 6 heures, en ayant soin de reboucher à l'oxyde d'argent, au fur et à mesure qu'elles se forment, les fentes qui se produisent au cours du séchage, puis de la réduction. On obtient ainsi une masse d'argent pur, assez poreuse et adhérente au platine.

L'azoturation se fait en électrolysant entre une électrode de platine et cette électrode d'argent comme anode, à l'obscurité, une solution 0,1*m* d'azoture de sodium avec un courant de 5 à 10 milliampères pendant 1 heure. Les électrodes ainsi préparées sont reproductibles et à condition de les conserver à l'abri de la lumière, elles sont comme on le verra plus loin, aussi constantes et aussi fidèles que les électrodes à chlorure d'argent.

Électrodes à chlorure d'argent. — Ces électrodes sont préparées exactement de la même façon. La chloruration se fait en solution de KCl*m*, dans les mêmes conditions d'intensité et de durée d'électrolyse. Elles sont conservées dans l'eau bidistillée ou dans une solution 0,1*m* de KCl. Elles sont parfaitement stables (plusieurs mois avec une variation maximum de 2.10^{-4} volt).

Électrodes au calomel. — L'électrode au calomel utilisée comme élément de référence (contrôle des électrodes à AgCl et à N_3Ag) est une électrode à KCl 0,1*m* (concentration pour laquelle le coefficient de température est le plus faible). Il est en outre construit un système de référence constitué par trois électrodes à KCl respectivement 0,1*m*, *m* et saturé qui sert à contrôler le premier. Le vase utilisé a la forme représentée figure 1. On place en A une petite quantité de mercure pur recouverte d'une bouillie de calomel pur Merck et de mercure pur qui a été au préalable agitée pendant 24 heures avec la solution de KCl correspondante. On remplit le vase avec la solution de KCl, ainsi que le petit réservoir qui permet de laver la portion du siphon qui a trempé dans le liquide de jonction.

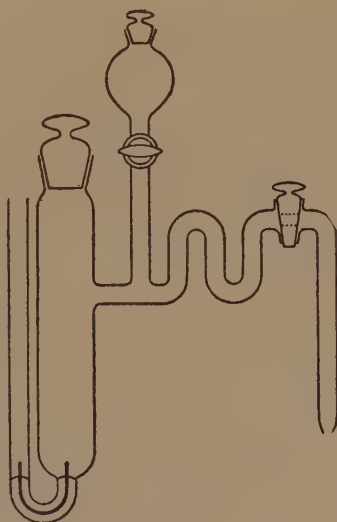


Fig. 1.

Potentiel des électrodes de référence

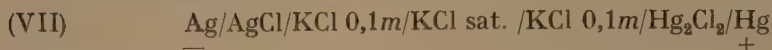
Électrodes au calomel. — Les F. E. M. trouvée à 25° en connectant deux à deux les électrodes au calomel sont :

- | | | | |
|------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| (IV) | Électrode à KCl normal/KCl sat./ | Électrode à KCl sat : | 0,0395 v. |
| (V) | » | » normal » | » » » 0,1 <i>m</i> : 0,0523 v. |
| (VI) | » | » 0,1 <i>m</i> » | » » » sat : 0,0918 v. |

valeurs en accord avec celles que l'on déduit des potentiels standard adoptés par LEWIS ⁽¹⁸⁾.

Le potentiel de l'électrode 0,1*m* en KCl utilisée est à 25° : 0,3376 volt.

Electrodes argent-chlorure d'argent. — La F. E. M. de la chaîne



est pour toutes les électrodes préparées, à 25° :

$$0,0456 \pm 0,0001 \text{ volt.}$$

valeur sensiblement la même que celle adoptée par LEWIS, 0,0455 d'après les mesures de GERKE (27).

On en déduit donc pour le potentiel de l'électrode :

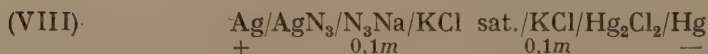


la valeur 0,2919 volt à 25°.

Le potentiel normal $E_{0\text{AgCl}}$ des électrodes d'argent utilisées est donc :

$$E_{0\text{AgCl}} = 0,2244 \text{ volt.}$$

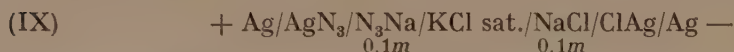
Electrodes argent-azoture d'argent. — La F. E. M. de la chaîne :



est 0,0245 volt. On en déduit pour le potentiel normal à 25°

$$E_{0\text{N}_3\text{Ag}} = 0,2945 \text{ volt.}$$

Cette valeur qui est la moyenne de plusieurs séries d'expériences portant chacune sur 5 électrodes est différente de celle donnée par A. C. TAYLOR et L. F. NIMS (0,2919). En effet, ces auteurs ont trouvé pour la F. E. M. de la chaîne :



la valeur 0,0695 volt à 25° tandis que pour cette même chaîne j'obtiens dans les mêmes conditions 0,0703 volt (*).

De plus la valeur pour $E_{0\text{AgCl}}$ adoptée par ces auteurs est celle donnée par HARNED (26) soit à 25° : $E_{0\text{AgCl}} = 0,2224$

qui diffère de 0,0020 volt avec celle de GERKE (27) et par suite avec les miennes.

L'équilibre ne s'établit pas spontanément mais dès qu'il est atteint les F. E. M. obtenues sont stables et reproductibles comme le montrent les valeurs données dans le tableau ci-dessous relatives à une électrode, qui après avoir atteint son potentiel d'équilibre, a été utilisée dans le montage de plusieurs piles à azoture de thallium. Après chaque détermination de la F. E. M. de ces

(*) Cet écart peut provenir de différences dans le mode de préparation des électrodes. Tandis que ces auteurs déposent directement la pâte de Ag_2O sur la spirale de Pt, j'ai préalablement déposé une couche d'argent sur le platine afin d'éviter toute discontinuité possible dans la surface de l'électrode.

piles, pour différentes concentrations de N_3Tl , l'électrode à azoture d'argent est abondamment lavée à l'eau, puis avec une solution de N_3Na 0,1*m* puis placée à nouveau dans la solution de N_3Na qui entre dans la composition de la

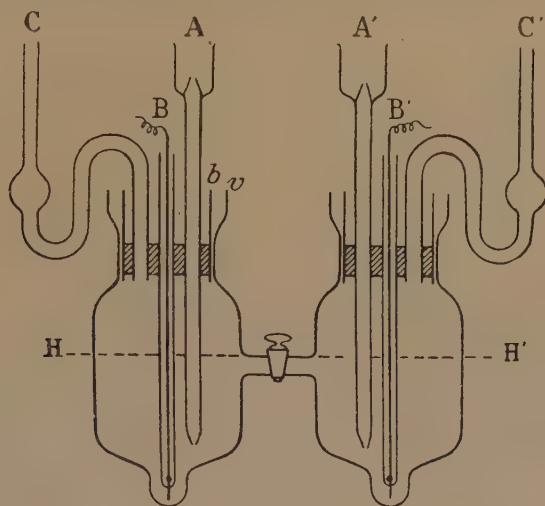


Fig. 2.

chaîne (IX). Les mesures de la F. E. M. de cette chaîne sont faites au bout de 2 heures. On voit que l'électrode reprend chaque fois le même potentiel

$$t = 25^{\circ}$$

Date	F.E.M. (10^{-4} volt)
11-5-39.	
14 heures	697
14 heures 15	699
14 heures 30	700
15 heures	701
16 heures	702
17 heures	704
18 heures	703
19 heures	703
12-5-39.	
12 heures	703
16 heures	703
13-5-39.	
14 heures	702
14-5-39.	705
15-5-39.	703
16-5-39.	703
17-5-39.	705
18-5-39.	704
19-5-39.	703

Préparation et montage des piles. — La pile sans transport à azoture de thallium (chaîne I) est montée dans un vase à deux compartiments identiques reliés par une branche horizontale à robinet non graissé (fig. 2).

On remplit le vase avec la solution d'azoture de thallium jusqu'au niveau

HH', on ferme alors le robinet. Dans l'un des compartiments, on verse l'amalgame de thallium encore liquide, après l'avoir lavé comme il a été dit plus haut, et bouche rapidement de façon à ce que le fil de platine B qui sert de connection fasse masse avec l'amalgame lors de la solidification, pour être assuré d'un contact parfait. Chaque compartiment est fermé par un bouchon de caoutchouc inclus dans un rodage et paraffiné qui laisse passer 3 tubulures A, B, C. Un courant d'azote arrive par A et se dégage par C. Une goutte de mercure placée en C sert de soupape. Dans l'autre compartiment, on remplace le fil de platine B par l'électrode à azoture d'argent qui plonge entièrement dans la solution d'azoture de thallium. La connection est faite par le fil de platine.

Lorsque la pile est ainsi montée, on fait passer le courant d'azote dans chaque compartiment pendant 20 minutes et on ferme hermétiquement en A et A'.

La même pile peut être utilisée pour la mesure du potentiel de chacune des 1/2 piles constituée par chaque compartiment. Il suffit de relier un des compartiments D par exemple par un siphon à robinet fermé rempli de la solution d'azoture de thallium à la concentration c , la même que celle de la solution dans la pile, à l'électrode de référence, l'électrode $\text{Ag/AgCl/KCl } 0,1m$.

Dans ce cas, si l'on connecte au potentiomètre le compartiment D et l'électrode de référence on mesure la F. E. M. de la chaîne III (activité des ions N_3^-), si on connecte au potentiomètre G et l'électrode de référence, on mesure la F. E. M. de la chaîne II (activité des ions Tl^+).

Les mesures aux très grandes dilutions sont rendues difficiles pour les chaînes II et III par la présence dans la chaîne de trois siphons à robinets fermés. On peut toutefois ouvrir le robinet de la branche horizontale sans fausser les mesures.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

COEFFICIENT D'ACTIVITÉ MOYEN DE L'AZOTURE DE THALLIUM.
COEFFICIENT D'ACTIVITÉ INDIVIDUEL DES IONS Tl^+ ET N_3^-

Pour chaque concentration il est construit trois piles différentes et sur chacune d'elle les mesures sont effectuées, sur la pile sans transport et sur chacun des compartiments, toutes les 10 minutes pendant les deux premières heures, puis toutes les 30 minutes, puis toutes les heures. Après un séjour de deux heures dans le thermostat l'équilibre de la pile est atteint, et la force électromotrice est remarquablement constante pendant plusieurs jours comme le montre le tableau I.

TABLEAU I

$$C = 0,0145m$$

$$t = 25^\circ + 0,1$$

Date	F.E.M. (10^{-4} volt)
11-5-39.	
18 heures	8501
18 heures 10 minutes	8513
18 heures 25 minutes	8520
18 heures 35 minutes	8525
19 heures	8533
19 heures 15 minutes	8534
19 heures 30 minutes	8535
20 heures	8534
12-5-39.	
12 heures 30 minutes	8534
14 heures	8535
16 heures	8534
13-5-39.	
11 heures	8536
19 heures	8535
14-5-39.	
11 heures	8535
16 heures	8536
15-5-39.	
10 heures	8534
19 heures	8536
16-5-39.	
12 heures	8535
17-5-36.	
12 heures	8534

Dans le cas des solutions très diluées, 0,001 *m* et 0,0005 *m*, la stabilité de la F. E. M. est de plus courte durée, de l'ordre de 6 à 12 heures, mais la F. E. M. est encore reproductible.

Il est possible que dans ces conditions l'amalgame de Tl s'oxyde, ou bien

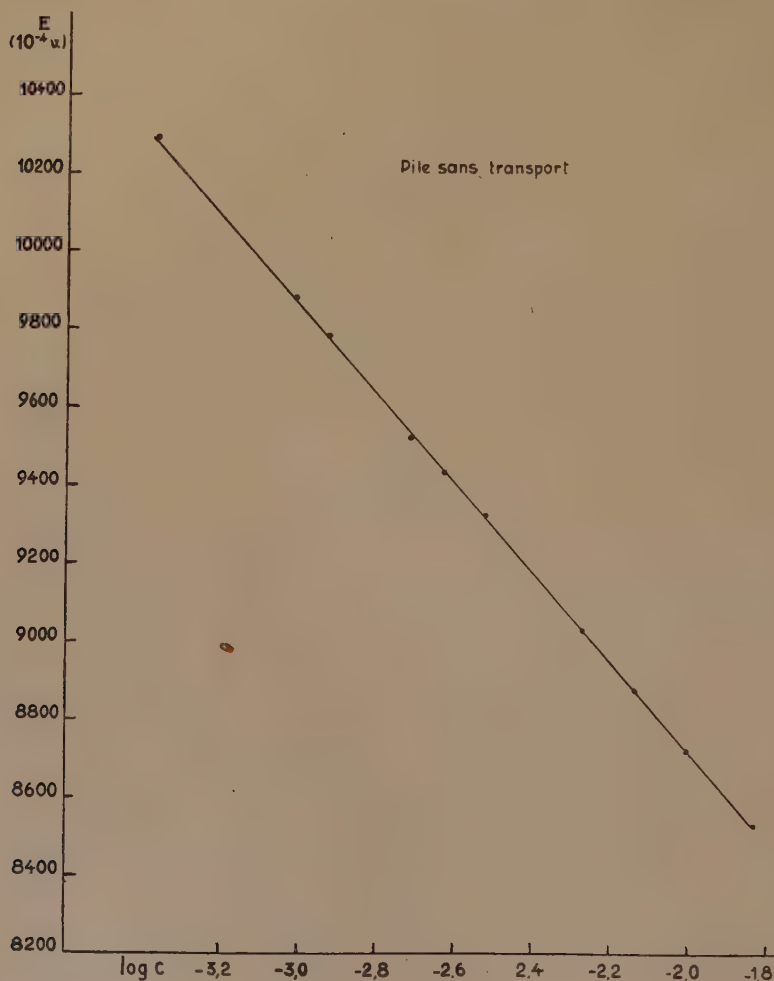


Fig. 3.

encore que la solubilité de l'azoture d'argent intervienne. Nous étudierons plus loin l'influence de ce facteur sur le potentiel.

Le tableau II donne la moyenne des résultats obtenus à partir des chaînes I, II et III pour E (F. E. M. de la pile sans transport) E_{Tl^+} et $E_{\text{N}_3^-}$ pour les différentes concentrations étudiées, à 25°.

Les figures 3 et 4 représentent les variations de E , E_{Tl^+} , $E_{\text{N}_3^-}$ en fonction de $\log c$.

TABLEAU II
Pile sans transport

c mol. gr. / lit. sol.	$\log c$	$\sqrt{2c}$	Pile sans transport		Tl ⁺		N ₃ ⁻	
			E 10 ^{-4v}	E ₀ ' (10 ^{-4v})	E	E ₀ '	E	E ₀ '
0,0145	— 1,8386	0,1703	8535	6360	+ 4473	+ 3386	— 4062	— 2974
0,00966	— 2,01502	0,1391	8740	6351	4573	3381	4166	2972
0,00725	— 2,13966	0,1204	8878	6345	4644	3376	4327	2970
0,00522	— 2,28198	0,1046	9036	6339	4721	3371	4316	2968
0,00290	— 2,53760	0,0761	9327	6328	4861	3361	4460	2965
0,00232	— 2,63451	0,0681	9435	6324	4917	3358	4517	2963
0,001932	— 2,71399	0,0621	9532	6321	4960	3356	4567	2962
0,00116	— 2,93554	0,0481	9785	6312	5084	3351	4698	2959
0,00097	— 3,01502	0,0447	9878	6310	5133	3350	4741	2958
0,00042	— 3,37302	0,0291	10286	6300	5331	3342	4942	2954

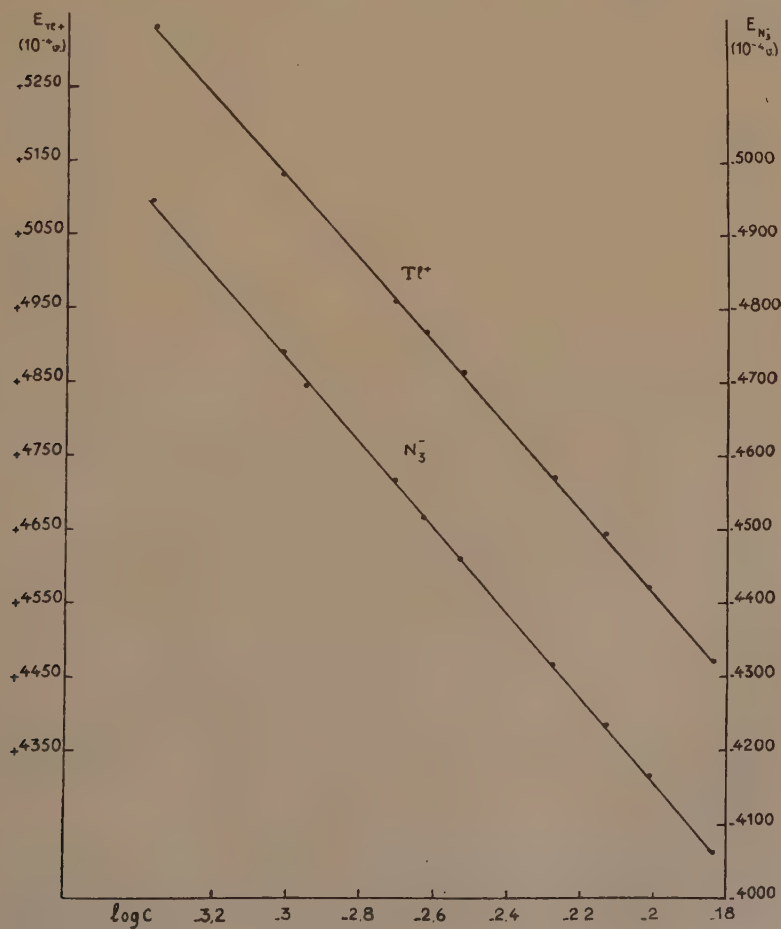


Fig. 4.

On obtient des droites pour toute l'étendue des concentrations, dont les coefficients angulaires sont caractéristiques d'un électrolyte mono-monovalent.

Pour calculer les coefficients d'activité à partir des valeurs de E , $E_{T1} + E_{N_3}$ il faut connaître le E_0 des expressions (23) (26) et (27) correspondant aux chaînes I, II et III

DÉTERMINATION DE E_0 DE LA PILE SANS TRANSPORT

1° Méthode de Lewis. — Pour faire l'extrapolation par la méthode de LEWIS

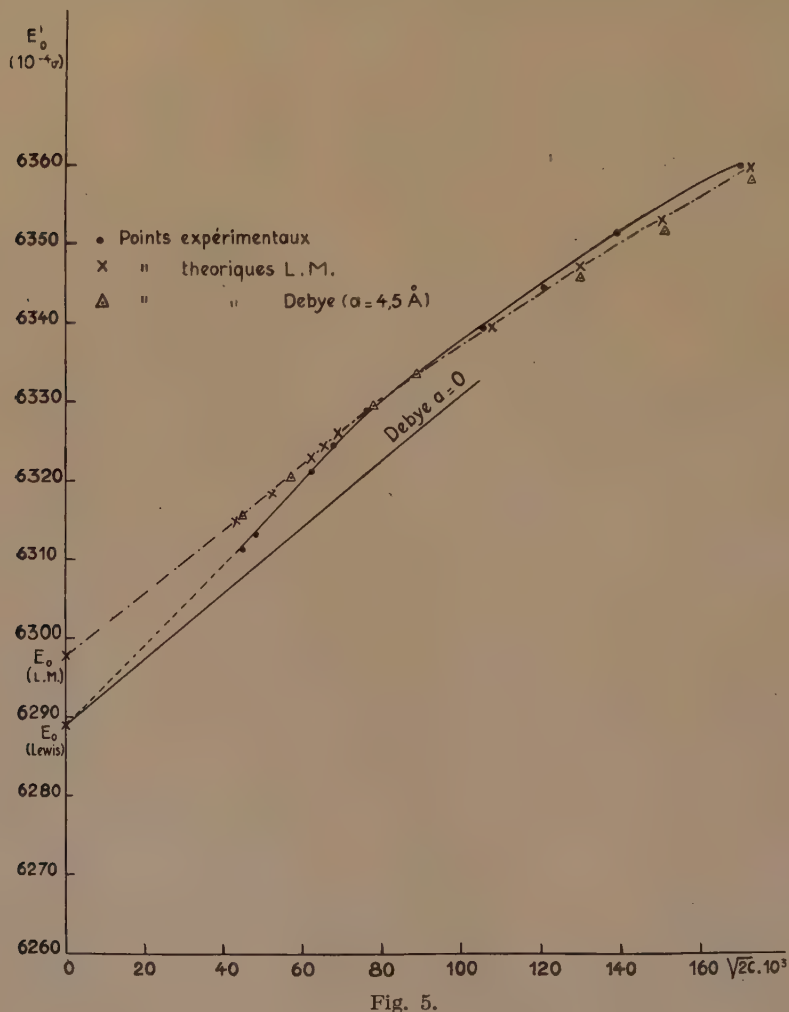


Fig. 5.

on est amené, comme nous l'avons exposé plus haut, à calculer la quantité E'_0 par la relation $E'_0 = E + \frac{2RT}{F} \log c$.

Les valeurs de E'_0 sont données dans le tableau II et la figure 5 représente les variations de cette quantité en fonction de la racine carrée de la force ionique (pour l'azoture de thallium $\sqrt{\sum c_i z_i^2} = \sqrt{2c}$). L'ordonnée à l'origine donnera E_0 .

Comme on le voit la courbe possède une portion rectiligne réduite dans la région des grandes dilutions et les derniers points expérimentaux comportent une trop grande incertitude pour que l'extrapolation soit rigoureuse. Il faut remarquer de plus que si la théorie de DEBYE s'applique le coefficient angulaire de la tangente à la courbe dans la région des grandes dilutions doit être : $\frac{2RTB}{F}$

$$= 423.10^{-4} \text{ v. (lorsque } c \rightarrow 0 \log f \rightarrow -B \sqrt{2c} \text{ et } E'_0 \rightarrow E_0 + \frac{2RTB}{F} \sqrt{2c}).$$

Le coefficient angulaire de la tangente aux derniers points de la courbe est nettement différent de celui prévu par la théorie (droite ponctuée 500.10⁻⁴ v au lieu de 423.10⁻⁴ v). On peut penser soit que les derniers points expérimentaux sont erronés, soit que les points sont encore très loin de l'origine et que la courbe doit présenter pour des solutions plus diluées encore, un changement d'orientation, comme l'ont observé certains auteurs, tel qu'à l'origine la tangente à la courbe soit celle de DEBYE. On voit donc que la méthode de LEWIS ne donne pas ici une précision satisfaisante. On obtiendrait par cette méthode la valeur $E_0 = 6290.10^{-4} \text{ v} \pm 2$.

2° **Méthode de La Mer.** — On calcule $\log f$ pour différentes valeurs du paramètre a (rayon ionique) par la formule (18), qui se réduit, en tenant compte des relations (2) et (15), dans le cas d'un sel univalent ($z_1 = -1, z_2 = 1$) à

$$(28) \quad \log_{10} f = \log_{10} f_1 = \log_{10} f_2 = M \frac{\varepsilon^2}{DkTa} \cdot \frac{1}{2} \frac{x}{1+x} \\ + M \left(\frac{\varepsilon^2}{DkTa} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2Y_3(x) \right] + M \left(\frac{\varepsilon^2}{DkTa} \right)^5 \left[\frac{1}{2} X_5(x) - 2Y_5(x) \right]$$

où

$$x = a \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 DkT} \sum c_i z_i^2} = Aa \sqrt{2c}.$$

Les valeurs des coefficients des fonctions de x ainsi que A sont celles utilisées par I. A. COWPERTHWAIT et LA MER (27). Elles sont données pour la température de 25° dans le tableau III.

TABLEAU III

$10^{-8} A$	B	$10^8 \frac{M}{2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{DkT}$	$10^{21} \cdot M \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^3$	$10^{25} \cdot M \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^5$
0,2325	0,3582	1,54065	0,15512	0,07809

On a choisi pour les valeurs de x celles pour lesquelles GRONWALL et LA

MER (27) ont calculé les valeurs des fonctions $X(x) \dots Y(x)$; $\log_{10} f$ est donc ainsi calculé pour les valeurs de $\sqrt{2c}$ et par suite de E'_0 correspondant aux valeurs de x choisies arbitrairement. On obtient alors E_0 pour chaque valeur de a par la relation (6) qui s'écrit :

$$(29) \quad E_0 = E'_0 + \frac{RT}{F} \log f.$$

L'ensemble du calcul est réuni dans le tableau IV et les courbes représen-

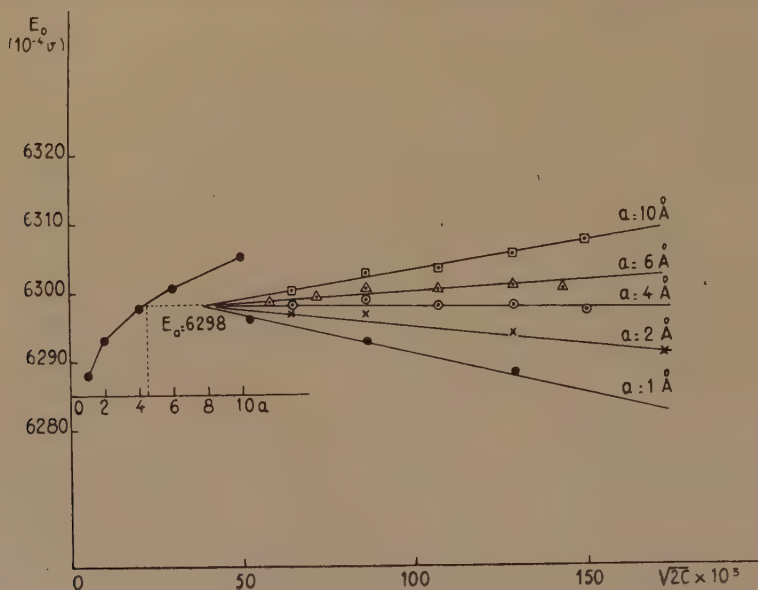


Fig. 6.

tant les variations de E_0 en fonction de $\sqrt{2c}$ pour les différentes valeurs choisies de a sont représentées par la figure 6.

Ces courbes possèdent toutes une portion rectiligne pour $0,060 < \sqrt{2c} < 0,150$.

Si on prolonge les portions de droites correspondant à $a = 1 \text{ \AA}$, $2 \text{ \AA}$, $6 \text{ \AA}$, $10 \text{ \AA}$, elles se coupent toutes en un point $E_0 = 6298 \cdot 10^{-4} \text{ v}$. qui peut être considéré comme la vraie valeur de E_0 .

De plus on voit que E_0 est constant pour $a = 4 \text{ \AA}$ et que la moyenne de valeurs obtenues est $6297,5 \cdot 10^{-4} \text{ v}$.

Cependant pour une valeur $a = 6 \text{ \AA}$, les variations de E_0 sont encore très faibles, de l'ordre des erreurs d'expériences, et l'on pourrait être tenté de considérer E_0 constant dans l'intervalle $0,086 < \sqrt{2c} < 0,143$ en ne tenant pas compte du début de la courbe. La valeur de E_0 qu'on obtiendrait ainsi ($6300 \cdot 10^{-4} \text{ v}$) est supérieure à celle qu'on obtient par l'intersection des droites concourantes correspondant aux différentes valeurs de a .

Pour connaître la valeur de a correspondant à $E_0 = 6298.10^{-4} \text{ v}$ il suffit de tracer la courbe $E_0 = \psi(a)$ pour une valeur arbitraire de $\sqrt{2c}$ située dans un domaine correspondant aux portions rectilignes et d'interpoler sur cette courbe pour $E_0 = 6298$. On trouve $a = 4,5 \text{ \AA}$. On peut alors, pour s'assurer de cette valeur, faire un nouveau calcul de $\log f$ pour cette nouvelle valeur du paramètre a . On trouve effectivement une valeur de E_0 constante et égale à 6298.10^{-4} v .

TABLEAU IV

$a = 1 \text{ \AA}$								
$\sqrt{2c}$	0,043	0,086	0,129	0,172				
$\frac{2RT}{F} \log f$	— 19	— 39,5	— 59	— 82				
E_0'	6309	6333	6347	6361				
E_0	6290	6292,5	6288	6179				
$a = 2 \text{ \AA}$								
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0645	0,086	0,129	0,172			
$\frac{2RT}{F} \log f$	— 18	— 27	— 36	— 53,5	— 70,5			
E_0'	6309	6324	6333	6347	6361			
E_0	6291	6297	6297	6293,5	6290,5			
$a = 4 \text{ \AA}$								
$\sqrt{2c}$	0,043	0,052	0,0645	0,086	0,107	0,129	0,150	0,172
$\frac{2RT}{F} \log f$	— 17,5	— 21	— 26	— 34	— 42	— 49,5	— 56,5	— 63,5
E_0'	6309	6316	6324	6333	6339,5	6347	6354	6361
E_0	6291,5	6295	6298	6299	6297,5	6297,5	6297	6397
$a = 6 \text{ \AA}$								
$\sqrt{2c}$	0,043	0,052	0,0574	0,0717	0,086	0,1075	0,129	0,143
$\frac{2RT}{F} \log f$	— 17	— 20	— 22,5	— 27,5	— 32,5	— 40	— 46,5	— 51
E_0'	6309	6316	6320,5	6327,5	6333	6340	6347	6351
E_0	6292,5	6296	6298	6299,5	6300,5	6300	6300,5	6300
$a = 10 \text{ \AA}$								
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0645	0,086	0,1075	0,129	0,150		
$\frac{2RT}{F} \log f$	— 16,5	— 24	— 30,5	— 36,5	— 42	— 47		
E_0'	6309	6324	6333	6339,5	6347	6354		
E_0	6292,5	6300	6302,5	6303	6305	6307		

Ce sont ces deux valeurs que nous adopterons pour le potentiel normal la pile réversible et le rayon moyen de N_3Tl .

DÉTERMINATION DE $E_{0N_3^-}$

Comme le montre la figure 7, la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{2c})$ pour l'ion N_3^- présente un aspect très différent de celui de la courbe correspondant à la pile sans trans-

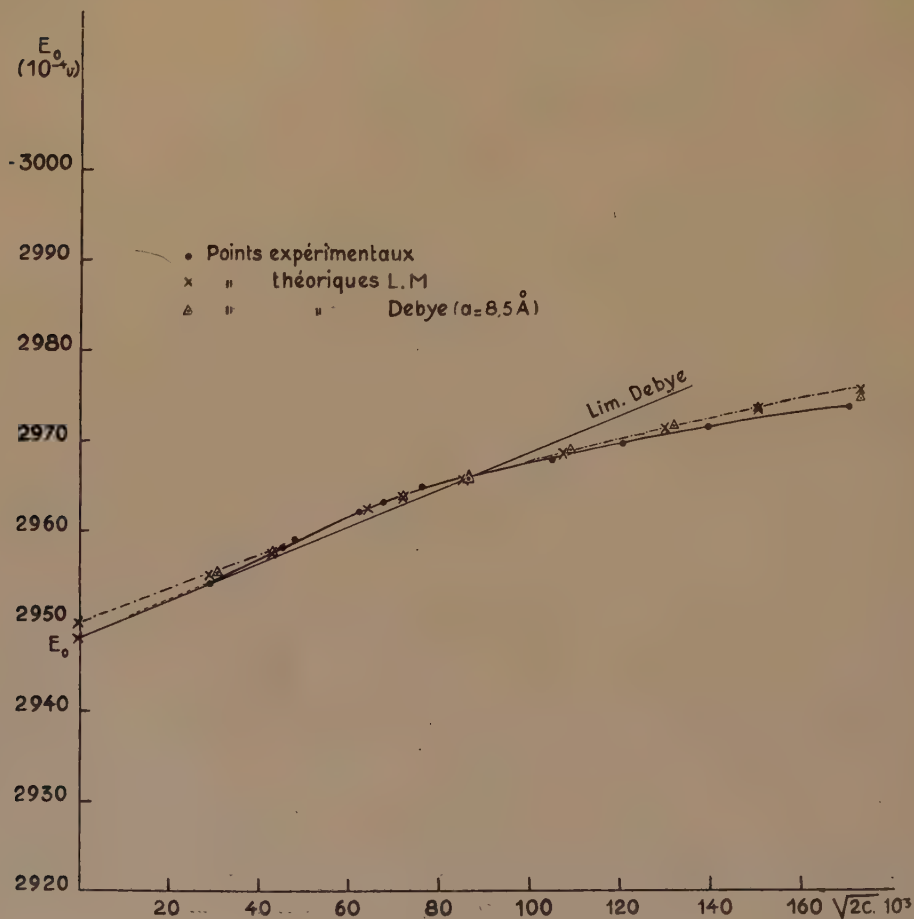


Fig. 7.

port. Les variations de E'_0 sont très faibles et la courbe possède de ce fait une portion rectiligne suffisamment étendue ($0,030 < (\sqrt{2c}) < 0,080$) pour que l'extrapolation de LEWIS semble pouvoir donner des résultats satisfaisants. On obtient ainsi pour E_0 la valeur $2948 \pm 1.10^{-4}v$.

La pente de cette portion rectiligne ($211.10^{-4}v$) est sensiblement la même

que celle prévue par la théorie de DEBYE ($210 \cdot 10^{-4}$ v). Ceci conduit à penser que la formule générale de DEBYE

$$(30) \quad -\log f = \frac{B\sqrt{2c}}{1 + Aa\sqrt{2c}}$$

rend compte des résultats expérimentaux. On peut donc dans ces conditions calculer le rayon a de l'ion N_3^- à partir des valeurs de $\log f_{N_3^-}$ c'est-à-dire des valeurs de E_0 et E'_0 contenues dans le tableau II en tenant compte de la relation

$$(31) \quad E'_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \log f.$$

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau V. On voit ainsi que le rayon a décroît pour devenir négatif, ce qui n'a aucun sens physique.

TABLEAU V

$\sqrt{2c}$	$-\log f_{N_3^-}$				a (Å)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
0,1703	0,0440	0,0414	0,0406	0,0397	9,8	11,9	12,7	13,5
0,1391	0,0406	0,0381	0,0372	0,0364	7,0	9,5	10,5	11,4
0,1204	0,0372	0,0347	0,0334	0,0330	5,6	8,7	9,8	11
0,07615	0,0287	0,0262	0,0254	0,0245	— 2,9	2,2	4,2	6,3
0,0681	0,0254	0,0228	0,0220	0,0211	— 2,4	4,3	6,9	9,7
0,06215	0,0237	0,0211	0,0203	0,0194	— 4,1	3,7	6,7	10
0,04812	0,0186	0,0161	0,0152	0,0144	— 6,5	6,4	12	17,8
0,0448	0,0169	0,0144	0,01353	0,0127	— 6,7	6,5	15,6	23
						Moy.	Moy.	Moy.
						$7,3 \pm 2,6$	$10,6 \pm 2,4$	$13,8 \pm 3,8$

I avec $E_0 = 2948 \cdot 10^{-4}v$
 II — $E_0 = 2949,5$ »
 III — $E_0 = 2950$ »
 IV — $E_0 = 2950,5$ »

Il m'a paru intéressant de voir à quelle valeur de E_0 conduisait la méthode de LA MER.

L'ensemble du calcul est résumé dans le tableau (VI).

Les portions rectilignes des courbes $E_0 = \varphi(\sqrt{2c})$ pour les différentes valeurs de a se coupent en un point correspondant à $E_0 = -2950 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}v$, et pour des valeurs de $6\text{Å} < a < 10\text{Å}$, E_0 peut être considéré comme constant à $\pm 0,5$ près. La méthode utilisée pour la détermination de a pour $E_0 = 2950$ conduit à une valeur de $a = 8,5\text{Å}$ (fig. 8).

On voit qu'étant données les faibles variations de E'_0 en fonction de $\sqrt{2c}$ il en résulte une assez grande indétermination sur la valeur du rayon ionique. D'autre part il semble intéressant de confronter cette valeur de a avec celles qu'on

obtient en utilisant la formule de DEBYE ⁽²³⁾ à partir des valeurs possibles de E_0 déterminé par la méthode précédente ($E_0 = -2950 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{v.}$).

TABLEAU VI

$a = 1 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,043		0,086		0,129		0,172
$-\frac{RT}{F} \log f$	+ 9,5		+ 20		+ 29,5		+ 41
E_0'	- 2958		- 2966		- 2971		- 2974
E_0	- 2948,5		2946		2941,5		2933
$a = 2 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0645	0,086	0,129	0,172		
$-\frac{RT}{F} \log f$	+ 9	+ 13,5	+ 18	+ 27	+ 35		
E_0'	- 2958	2963	2966	2971	2974		
E_0	- 2949	2949,5	2948	2944	2939		
$a = 4 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0645	0,086	0,107	0,129	0,150	0,172
$-\frac{RT}{F} \log f$..	+ 9	+ 13	+ 17	+ 21	+ 25	+ 28	+ 32
E_0'	- 2958	2963	2966	2968	2971	2973	2974
E_0	- 2949	2950	2949	2947	2946	2945	2942
$a = 5 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,068	0,086	0,103	0,120	0,138	0,155	
$-\frac{RT}{F} \log f$..	+ 13,5	+ 16,5	+ 19,5	+ 22,5	+ 25	+ 28	
E_0'	- 2963,5	2966	2968	2970	2972	2973	
E_0	- 2950	2950,5	2948,5	2947,5	2947	2945	
$a = 6 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0573	0,072	0,086	0,1075	0,129	0,143
$-\frac{RT}{F} \log f$..	+ 8,5	+ 11	+ 14	+ 16	+ 20	+ 23	+ 25,5
E_0'	- 2958	2961	2964	2966	2968,5	2971	2972
E_0	- 2949,5	2950	2950	2950	2948,5	2948	2947
$a = 10 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,043	0,064	0,086	0,107	0,129	0,150	0,172
$-\frac{RT}{F} \log f$..	+ 8	+ 12	+ 15	+ 18	+ 21	+ 23,5	+ 26
E_0'	- 2958	2962,5	2966	2968,5	2971	2973	2974
E_0	- 2950	- 2950,5	2961	2950,5	2950	2949,5	2948
$a = 20 \text{ \AA}$							
$\sqrt{2c}$	0,0538	0,0645	0,0752	0,086	0,107	0,129	0,150
$-\frac{RT}{F} \log f$..	+ 9	+ 10,5	+ 12	+ 13	+ 15	+ 17	+ 19
E_0'	- 2960	2962,5	2964,5	2966	2968,5	2971	2973
E_0	- 2951	2952	2959,5	2953	2953,5	2954	2954

Comme le montre le tableau V on voit que les valeurs de $E_0 = -2948$ (extrapolation de LEWIS) et $E_0 = -2950.5$ doivent être éliminées, les variations du rayon a étant considérables. Seules les valeurs -2949.5 et -2950 donnent des résultats assez satisfaisants. La valeur -2950 semble devoir être la meilleure. La valeur correspondante de a , $10.6 \pm 2.4 \text{ \AA}$ est en assez bon accord avec la valeur $a = 8.5 \text{ \AA}$ obtenue par la méthode de LA MER pour $E_0 = -2950$.

Ces deux valeurs seront adoptées par la suite. Les écarts entre les valeurs calculées peuvent sembler considérables mais il faut remarquer qu'une très

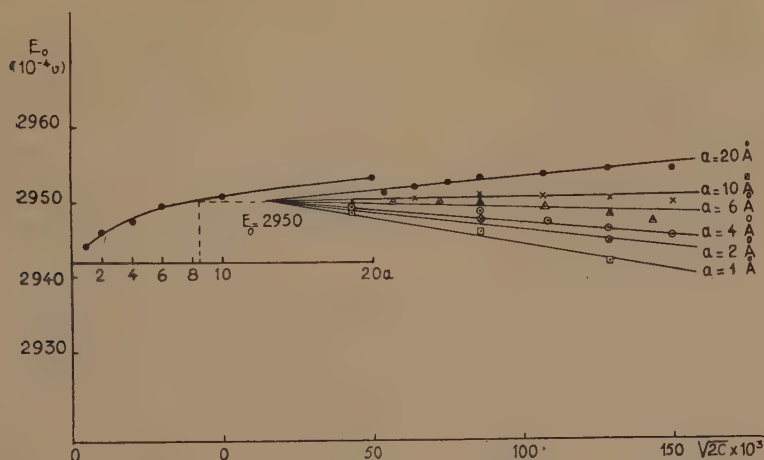


Fig. 8.

faible variation sur E_0 entraîne des variations considérables sur a ainsi que le montrent les valeurs du tableau V

Ceci conduit à penser que la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{2c})$ ne possède pas une portion vraiment rectiligne dans la région des grandes dilutions. Il est probable qu'elle coupe la tangente à l'origine (ceci est en accord avec le fait que le coefficient angulaire de la tangente de DEBYE est un peu plus petit que celui de la portion rectiligne de la courbe des E_0') et présente un point d'inflexion, mais la précision des mesures à $1.10^{-4}v$ près ne suffit pas pour le mettre en évidence. Il faudrait effectuer les mesures à $1.10^{-5}v$ près pour déterminer avec précision la valeur de a . Il y a tout lieu de croire que ces mesures ne seraient ni stables, ni reproductibles pour les très faibles concentrations, puisque la durée de stabilité des piles pour une précision de $1.10^{-4}v$ ne dépasse pas deux heures.

DÉTERMINATION DE E_{0Tl+}

La courbe $E'_0 = \Phi(\sqrt{2c})$ pour l'ion Tl^+ (fig. 9), présente comme dans le cas de l'ion N_3^- une portion rectiligne permettant l'extrapolation de LEWIS qui donne pour E_0 la valeur $+3334 \cdot 10^{-4}v$, valeur inférieure à celle donnée par LEWIS

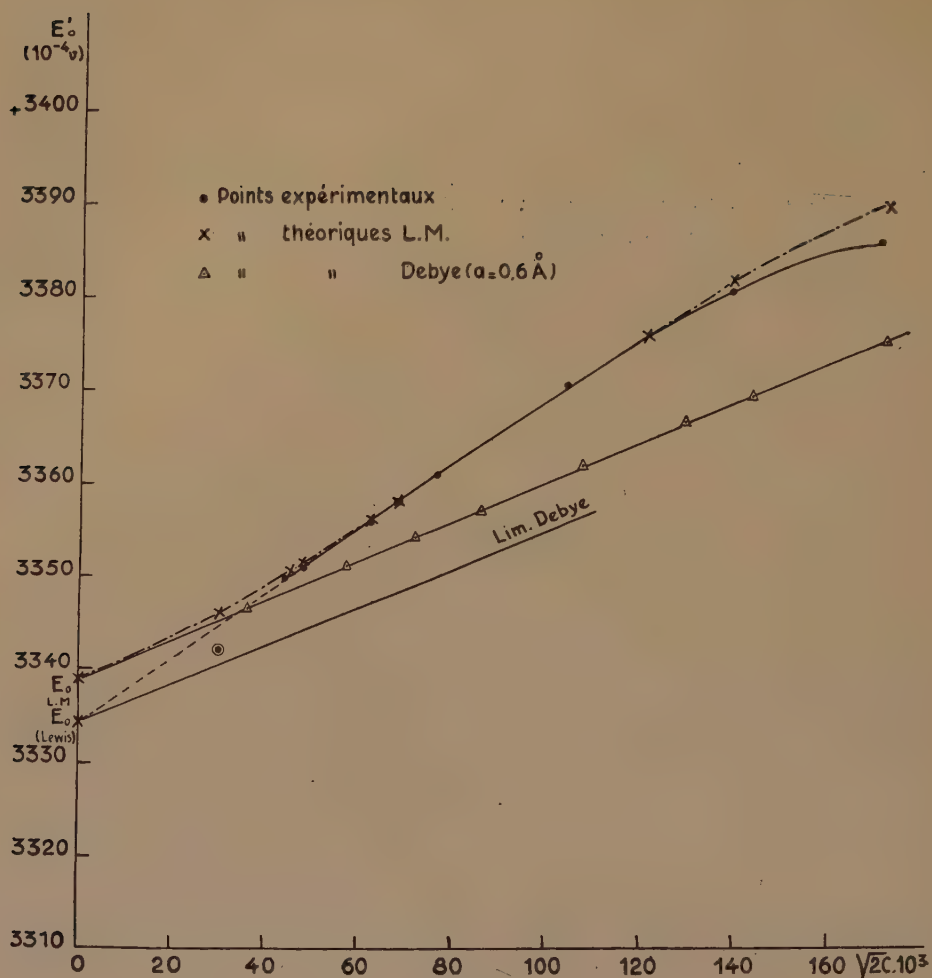


Fig. 9.

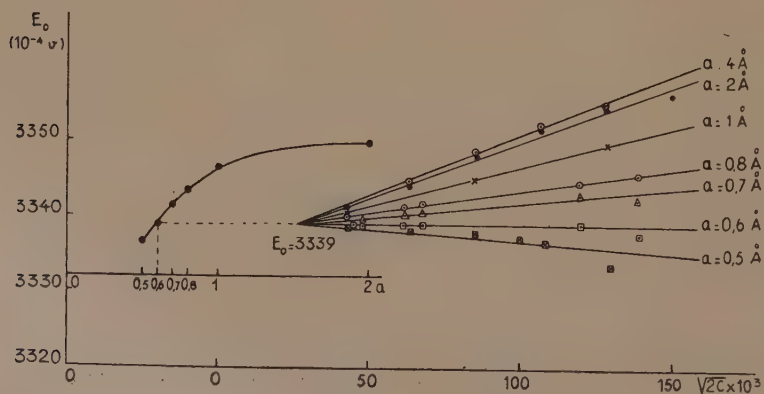


Fig. 10.

(19) (3338.10^{-4}v) pour le potentiel normal de Ti^+ à partir de solutions de Cl Ti , mais la pente de cette portion rectiligne (360.10^{-4}v) ne correspond pas à la pente de DEBYE (210.10^{-4}v) à l'origine. Pour les mêmes raisons que dans le cas de la détermination du E_0 de la pile sans transport, il faut essayer la méthode de LA MER. Le tableau VII et la figure 10 résument l'ensemble du calcul.

TABLEAU VII

$a = 4 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,043	0,0645	0,086	0,107	0,129	0,150
$\frac{RT}{F} \log f$	— 9	— 13	— 17	— 21	— 25	— 28
E_0'	3350	3356,5	3365	3372,5	3379	3384
E_0	3341	3343,5	3348	3351,5	3354	3356
$a = 1 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,043	0,086	0,129	0,172		
$\frac{RT}{F} \log f$	— 9,5	— 20	— 29,5	— 41		
E_0'	3350	3365	3379	3388		
E_0	3340,5	3345	3349,5	3347		
$a = 0,8 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,0448	0,062	0,068	0,120	0,139	
$\frac{RT}{F} \log f$	— 10	— 15	— 17	— 32	— 36	
E_0'	3350	3356,5	3358	3376,5	3381,5	
E_0	3340	3341,5	3342	3344,5	3345,5	
$a = 0,7 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,0448	0,048	0,062	0,068	0,120	0,139
$\frac{RT}{F} \log f$	— 11	— 11,5	— 15,5	— 17,5	— 33,5	— 49,5
E_0'	3350	3351	3356	3358	3376,5	3381,5
E_0	3339	3339,5	3340,5	3340,5	3343	3342
$a = 0,6 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,0448	0,048	0,062	0,068	0,120	0,139
$\frac{RT}{F} \log f$	— 11	— 12,5	— 17	— 19	— 37,5	— 45
E_0'	3350	3351	3356	3358	3376,5	3381,5
E_0	3339	3338,5	3339	3339	3339	3336,5
$a = 0,5 \text{ \AA}$						
$\sqrt{2c}$	0,044	0,0645	0,086	0,100	0,107	0,129
$\frac{RT}{F} \log f$	— 11	— 18	— 27	— 33	— 36	— 46
E_0'	3350	3356,5	3365	3370,5	3372,5	3379
E_0	3339	3338,5	3335	3337,5	3336,5	3333

On obtient une valeur de E_0 constante ($+ 3339.10^{-4}\text{v}$) pour $a = 0,6 \text{ \AA}$. Dans ce calcul j'ai été amené, les valeurs de a étant petites, à interpoler

les fonctions $X(x)$ et $Y(y)$... pour des valeurs de x comprises entre deux valeurs consécutives, pour lesquelles GRONWALL, LA MER et SANDVED ont calculé les valeurs de ces fonctions, afin d'obtenir des valeurs de $\log f_+$ correspondant à des valeurs de $\sqrt{2c}$ comprises dans le domaine expérimental étudié. J'ai ainsi admis qu'entre deux valeurs consécutives de x ces fonctions ne présentaient pas de points singuliers. Il faut remarquer que plus le rayon a est petit plus les termes supérieurs (3 et 5) de la série de LA MER deviennent grands et non négligeables devant le 1^{er} terme (terme de DEBYE) ce qui explique les écarts obtenus pour la pente de la tangente à la courbe des E'_0 , entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ

A partir des valeurs de E_0 ainsi déterminées on calcule $\log f$ par les relations

$$\log f = \frac{E_0 - E'_0}{\frac{2RT}{F}}$$

$$\log f_{\text{TI}^+} = \frac{E_{0\text{TI}^+} - E'_{0\text{TI}^+}}{\frac{2RT}{F}}$$

$$\log f_{\text{N}_3^-} = \frac{E'_{0\text{N}_3^-} - E_{0\text{N}_3^-}}{\frac{RT}{F}}$$

déduites des relations (23) (26) et (27), et par suite les coefficients d'activité. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau VIII.

Précision. — L'erreur possible sur la différence $E'_0 - E_0$ est au moins de $\pm 2.10^{-4}$ c'est-à-dire que $\frac{df}{f} = \pm 2.10^{-4}$ soit une erreur de $\pm 0,2 \%$.

TABLEAU VIII

mol. $\frac{c}{\text{gr. / l. sol.}}$	f	f_{TI^+}	$f_{\text{N}_3^-}$
0,0145	0,866	0,833	0,911
0,00966	0,902	0,849	0,918
0,00725	0,912	0,866	0,926
0,00522	0,923	0,883	0,932
0,00290	0,941	0,918	0,943
0,00232	0,947	0,929	0,951
0,00193	0,954	0,936	0,954
0,00116	0,969	0,954	0,966
0,00097	0,971	0,958	0,969
0,00042	—	—	—

CORRECTION DE SOLUBILITÉ. — On peut se demander si la solubilité de N_3Ag qui constitue l'électrode réversible par rapport aux ions N_3^- n'intervient pas dans les mesures aux grandes dilutions, par un apport d'ions N_3^- . Dans ce cas, au lieu de rapporter les mesures à une concentration c , en ions N_3^- , il faudrait les rapporter à une concentration $(c + x)$ x représentant l'excès d'ions N_3^- dû à la solubilité de NA_3g .

Soit μ la solubilité de $N_3 Ag$ dans l'eau pure, exprimée en mol. gr. par litre. Le produit de solubilité est :

$$\mu^2 f^2 = p \quad (27)$$

f étant le coefficient d'activité de l'électrolyte.

Pour des solutions très diluées, on peut écrire :

$$f = f_{N_3^-} = f_{Ag^+}$$

mais :

$$p = x(c + x)f^2 = x(c + x)f_{N_3^-}^2$$

$f_{N_3^-}$ est très voisin de 1 (voir tableau VIII), d'où :

$$p \neq \mu^2$$

et

$$x = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4p}}{2}$$

à 25°

$$\mu \neq 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol. gr. } (28).$$

On peut donc calculer x pour différentes valeurs de c

c	x
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,025 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$0,049 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$0,118 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$

Les valeurs mesurées de E se rapportent alors non plus à la concentration c mais à la concentration $(c + x)$.

Pour la pile sans transport les corrections ε sur E et par suite sur E_0' sont les suivantes :

$$\varepsilon = - \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{c + x}{c}$$

c mol. gr. /litre	ε ($10^{-4}v$)
0,00193	+ 0,0
0,00116	0,4
0,00097	1,3
0,00042	4,0

Les courbes des figures 3 et 4 ont été construites en tenant compte de cette

correction. Il est à remarquer d'ailleurs que cette correction est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales sur E , même pour le dernier point qui comporte, du fait de la dilution, une assez grande incertitude.

Les valeurs obtenues pour E_0 et a sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU IX

	E_0 ($10^{-4}v$)		a (Å)	
	Méthode de LEWIS	Méthode de LA MER	Formule de LA MER	Formule de DEBYE
Pile sans transport..	6290 ± 2	$6298 \pm 0,5$	4,5	4,5
Tl ⁺	3333 ± 2	$3339 \pm 0,5$	0,6	< 0
N ⁻	-2948 ± 1	$-2950 \pm 0,5$	8,5	$10,6 \pm 2,4$

CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX AVEC LA THÉORIE

De l'examen du tableau IX il ressort que les valeurs de E_0 obtenues par la méthode de LA MER ne satisfont pas exactement à la relation

$$E_0 \text{ pile sans transport} = E_{0\text{TI}^+} - E_{0\text{N}_3^-}$$

On peut penser que l'écart $9 \cdot 10^{-4}\text{v.}$ est imputable aux potentiels de jonction liquide pour lesquels nous n'avons aucune donnée, ni sur le sens, ni sur la grandeur. Il faut remarquer cependant que la valeur de E_0 extrapolée par la méthode de Lewis, soit $6290 \pm 2 \cdot 10^{-4}\text{v.}$ est nettement en meilleur accord avec les résultats obtenus pour N_3^- et TI^+ .

Il m'a semblé alors intéressant de comparer les résultats obtenus à ceux que prévoit la théorie, dans tout le domaine expérimental étudié.

Les figures 5, 7, et 9 représentent les courbes des $E_0' = \varphi(\sqrt{2c})$ obtenues soit à partir des valeurs de E_0 en utilisant la méthode de LA MER (courbe en traits ponctués points $\times$) soit à partir des mêmes valeurs de E_0 en utilisant la formule de DEBYE (points $\triangle$). Les valeurs expérimentales de E_0' sont figurées par les points $\bullet$.

Pour la pile sans transport la courbe théorique de GRONWALL, LA MER et SANDVED ne diffère de la courbe de DEBYE qu'à partir des valeurs de $\sqrt{2c}$ plus grandes que 0,120 et les écarts ne sont pas supérieurs à $1 \cdot 10^{-4}$ volt.

En effet, pour un rayon ionique de 4,5 Å, l'erreur que l'on commet sur E_0' en négligeant les termes supérieurs au premier de la série de LA MER, pour le calcul de $\log f$, est toujours inférieure à $1 \cdot 10^{-4}\text{v.}$, pour les valeurs de $\sqrt{2c}$ inférieures à 0,170. Les points expérimentaux sont nettement en dehors de la courbe théorique, à l'exception d'une portion très réduite.

Pour l'ion TI^+ ($a = 0,6 \text{ Å}$), les courbes $E'_{0\text{L.M.}}$ et $E'_{0\text{D.}}$ sont très différentes. Les points de la courbe $E'_{0\text{D.}}$ sont pratiquement confondus avec la droite limite ($a = 0$). Les points expérimentaux se placent tous sur la courbe $E'_{0\text{L.M.}}$ pour le domaine $0,040 < \sqrt{2c} < 0,120$. Au delà, les points expérimentaux s'écartent d'autant plus que la concentration croît. Quant à la portion comprise entre 0,030 et 0,040, elle ne comporte qu'un seul point expérimental qui pour les raisons que nous avons déjà exposées (p. 16 et 32) comporte une incertitude, ce qui permet de penser que dans cette région la théorie se vérifie aussi.

Pour l'ion N_3^- ($a = 8,5 \text{ Å}$), les points expérimentaux se placent rigoureusement sur la courbe théorique $E'_{0\text{L.M.}}$ pour le même domaine que l'ion TI^+ , et les

écarts sont moins grands ; ils n'atteignent pas plus de $2 \cdot 10^{-4}$ v. pour les solutions les plus concentrées.

Il est évident, d'après ce que nous avons vu plus haut, étant donné la valeur très grande du rayon de l'ion, que la courbe E'_{0D} ($a = 8,5 \text{ \AA}$) est presque confondue pour tout le domaine étudié avec la courbe $E'_{0L.M.}$.

On peut donc conclure qu'en ce qui concerne les coefficients d'activité individuels des ions, la théorie de DEBYE-HÜCKEL dans sa forme généralisée par GRONWALL, LA MER et SANDVED rend compte des phénomènes d'une manière satisfaisante pour un domaine de concentration allant des solutions les plus diluées jusqu'à $c = 0,01 m$, et que le domaine de validité de la théorie de DEBYE ne semble dépendre que de la grosseur des ions.

Comme le montre le tableau IX les rayons des ions Tl^+ et N_3^- (0,6 et $8,5 \text{ \AA}$) sont très différents. Aussi une objection semble devoir s'imposer : est-il logique de calculer $\log f$ par les formules (17) et (28) qui postulent nécessairement que tous les ions de la solution sont de même dimension, comme l'ont fait la plupart des auteurs. Le rayon ionique moyen a-t-il un sens lorsque les ions ont des dimensions si différentes ?

L'expression générale pour le calcul de $\log f$ est

$$\nu \log f = \sum \nu_i \log f_i$$

Ainsi donc il y aurait dans l'expression de $\log f$ autant de paramètre a_i qu'il y a d'ions dans la solution.

C'est pourquoi j'ai essayé de calculer $\log f$ par la relation :

$$2 \log f = \log f_{N_3^-} + \log f_{Tl^+}$$

On obtient alors pour E_0 de la pile sans transport à partir des valeurs de E'_0 , les valeurs suivantes :

$2c$	$-2 \log f$	E_0
0,1703	0,12010	6289
0,139	0,10824	6388
0,120	0,09598	6289
0,104	0,08453	6290
0,076	0,06261	6291
0,068	0,05414	6292
0,062	0,04905	6292
0,048	0,03550	6292
0,045	0,03214	6293

On voit ainsi qu'il existe pour la région $0,048 < \sqrt{2c} < 0,120$, une valeur de E_0 que l'on peut considérer comme constante

$$E_0 = 6291 \pm 1$$

Cette valeur est en meilleur accord que celle trouvée par la méthode de LA MER avec la valeur obtenue par l'extrapolation de LEWIS et celle que l'on déduit des potentiels normaux de l'ion Tl^+ et de l'ion N_3^- (6290 ± 1).

La valeur de a obtenue pour l'ion Tl ($0,8 \text{ \AA}$) est beaucoup plus petite que celle trouvée par les mesures sur la structure cristalline par V. CORONA GWUNNE TREW ⁽²⁸⁾ (susceptibilité magnétique $1.36 \text{ \AA}$, rayons X $1.49 \text{ \AA}$) alors que dans la plupart des cas les valeurs trouvées pour les rayons ioniques (grandeur de l'atmosphère ionique) à partir de la théorie des interactions ioniques sont toujours plus élevées que celles obtenues à partir des mesures sur la structure des cristaux. Aussi ai-je pensé que l'azoture de thallium n'était pas un électrolyte fort totalement dissocié et qu'il y avait lieu de tenir compte de son coefficient de dissociation dans le calcul des concentrations ioniques, ou qu'il subissait une hydrolyse, fonction de la dilution. J'ai été ainsi amené à étudier la conductibilité de cet électrolyte.

CONDUCTIBILITÉ DE $N_3 Ti$

On peut déterminer le coefficient de dissociation d'un électrolyte à partir des mesures de conductibilité, en combinant la loi d'action des masses à la formule d'ONSAGER ⁽²⁹⁾, établie d'après la théorie des interactions ioniques de DEBYE-HÜCKEL pour les électrolytes forts, et qui, dans le cas d'un électrolyte incomplètement dissocié, s'écrit :

$$(32) \quad \Lambda^* = \gamma(\Lambda_{\infty}^* - \alpha\sqrt{|z_1| + |z_2|} \cdot \sqrt{\gamma c})$$

où γ est le coefficient de dissociation

Λ^* est la conductibilité équivalente

α est défini par la relation :

$$(33) \quad \alpha = \frac{0,985 \cdot 10^6}{DT^{3/2}} \cdot \frac{2q}{1+q} |z_1 z_2| \Lambda_{\infty}^* + \frac{29,0}{DT^{1/2} \eta} |z_1| + |z_2|$$

où :

$$(34) \quad q = \frac{z_1 z_2}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{l_1 + l_2}{|z_2| l_1 + |z_1| l_2}$$

D = constante diélectrique

η = coefficient de viscosité

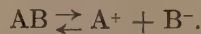
T = température absolue

z_1 et z_2 = la valence de chacun des ions

l_1 et l_2 sont les conductibilités ioniques équivalentes.

Considérons un électrolyte AB du type 1 — 1 (type de l'azoture de thallium).

L'équilibre de dissociation s'écrit :



Soit c la concentration totale de AB dissous et γ la fraction dissociée. La loi d'action des masses s'écrit :

$$(35) \quad \frac{(A^+)(B^-)}{AB} \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} = K = \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} \cdot f_{A^+} \cdot f_{B^-}.$$

f_{A^+} et f_{B^-} désignant le coefficient d'activité de chaque ion.

f_{AB} correspondant aux molécules non dissociés peut être pris égal à 1.

Les coefficients d'activité individuels des ions pour des solutions diluées peuvent être calculées par l'approximation de DEBYE :

$$(36) \quad \log f_{A^+} = \log f_{B^-} = \frac{-B\sqrt{2c}}{1 + Aa\sqrt{2c}}$$

ou bien comme dans le cas présent, lorsque les mesures de conductibilité complètent une étude sur les coefficients d'activité, en prenant les valeurs f_{A^+} et f_{B^-} ou mieux encore f^2 déterminées en fonction de la concentration c ; bien que ces valeurs si l'électrolyte est incomplètement dissocié, se rapportent non pas à la concentration c mais à une concentration $c\gamma$ (γ étant le coefficient de dissociation correspondant à la concentration c), l'approximation est meilleure que celle donnée par le calcul précédent.

On peut aussi, si l'on ne connaît pas les coefficients d'activités des ions déterminer K de la manière suivante :

La relation (35) peut s'écrire :

$$(37) \quad \log K = \log \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} + \log f_{A^+} + \log f_{B^-}.$$

Pour des solutions très diluées et pour deux ions monovalents on peut écrire en posant :

$$(38) \quad \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} = K'$$

$$(39) \quad \log K' = \log K + 2B\sqrt{2c}$$

en tenant compte de la relation :

$$(40) \quad \log f_{A^+} = \log f_{B^-} = -B\sqrt{2c}.$$

On voit ainsi que la courbe représentant les variations de $\log K'$ en fonction de $\sqrt{2c}$ doit présenter vers l'origine une portion rectiligne de coefficient angulaire $2B$ dont l'ordonnée à l'origine est $\log K$.

Si on connaît Λ_{∞}^* avec certitude, les équations (32) et (38) permettent de déterminer K' et par suite K par extrapolation.

Dans la plupart des cas la détermination exacte de Λ_{∞}^* n'est pas aisée, et une erreur sur Λ_{∞}^* entraîne une erreur assez grande sur K , si la fraction dissociée est grande. Afin de limiter cette erreur on peut conduire le calcul de la façon suivante :

A l'aide des valeurs expérimentales de Λ^* on calcule Λ_{∞}' par la formule d'ONSAGER, en considérant l'électrolyte comme totalement dissocié, pour les valeurs correspondantes de

$$\sqrt{|z_1| + |z_2|} \cdot \sqrt{c} = \sqrt{2c}$$

dans le cas d'un électrolyte 1 — 1, en prenant pour le calcul de α la valeur de Λ_{∞}^* obtenue par l'extrapolation de la courbe expérimentale $\Lambda^* = \varphi(\sqrt{2c})$. Les valeurs obtenues pour Λ_{∞}' ne sont pas constantes, l'extrapolation de la courbe $\Lambda_{\infty}' = \psi(\sqrt{2c})$ pour $c = 0$ donne une première valeur approchée $\Lambda_{1\infty}^*$ de Λ_{∞}^* (en général elle diffère peu de Λ_{∞}^* obtenue par l'extrapolation des valeurs expérimentales).

A l'aide de cette nouvelle valeur $\Lambda_{1\infty}^*$ on calcule Λ^* par la formule (32) (électrolyte incomplètement dissocié) en essayant des valeurs arbitraires de γ jusqu'à ce que l'on obtienne une valeur de γ telle que $\Lambda^{\text{obs.}} = \Lambda^{\text{cal.}}$, pour

chacune des concentrations étudiées. Le calcul peut être abrégé en utilisant une méthode graphique : en effet les variations de Λ^* en fonction de γ sont linéaires. Il suffit donc de calculer Λ^* pour trois valeurs arbitraires de γ et d'interpoler ensuite pour obtenir la valeur de γ correspondant à Λ^*_{obs} .

En portant les valeurs de γ correspondant aux différentes valeurs de c dans les relations (35) ou (38) on calcule soit K soit K' .

Si la valeur de K n'est pas constante ou si la pente à l'origine de la courbe $\log K' = \psi \sqrt{(2c)}$ est différente de celle prévue par la théorie de DEBYE, c'est que la valeur de $\Lambda^*_{1\infty}$ utilisée n'est pas la vraie valeur de Λ^*_{∞} . Il faut recommencer le calcul avec une nouvelle valeur approchée $\Lambda^*_{2\infty}$ jusqu'à ce qu'on obtienne des valeurs de K' ou de K satisfaisantes.

Connaissant ainsi la vraie valeur de K l'expression (35) donne la vraie valeur de γ .

RÉSULTATS

Appareil de mesure. — Les mesures sont effectuées à l'aide d'un montage de KOHLRAUSCH avec un pont à fil de LEEDS et NORTHRUP de dix mètres de longueur, comportant des bobines additionnelles correspondant à une longueur totale de trente mètres.

La source de courant alternatif est un oscillateur à lampes et l'instrument de zéro un écouteur téléphonique monté sur un amplificateur à lampes. La cellule en verre peu soluble est entièrement fermée et placée dans un thermostat à air réglé à $25^\circ \pm 0,1$.

Les électrodes sont légèrement platinées. La détermination est la moyenne de cinq mesures faites avec des résistances différentes, pour chacune des concentrations étudiées, l'erreur maximum étant inférieure à 0,2 %.

Les solutions sont préparées à partir d'une solution mère de $\text{N}_3 \text{ Tl } 0,0145 \text{ m}$ (dosée à l'état d'azoture d'argent) par dilution avec de l'eau tridistillée, fraîchement préparée, dont la conductibilité est de $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Les solutions ne sont préparées qu'au moment même de leur utilisation pour éliminer les causes d'erreur dues à la dissolution possible du verre.

La constante du vase est déterminée avec soin à l'aide de solutions de KCl , 0,1N, 0,01N et 0,001N préalablement dosées.

Le tableau X donne les valeurs de la conductibilité obtenues à 25° . (Pour les mesures aux grandes dilutions les valeurs sont corrigées de la conductivité de l'eau.)

TABLEAU X

c équiv. gr./l. sol.	Λ^*
0,01450	124,5
0,00725	128,5
0,00362	132,0
0,00181	137,0
0,00091	141,7
0,00045	144
0,00011	148,2

La courbe de la figure 11 fait penser qu'il s'agit d'un électrolyte incomplètement dissocié, intermédiaire entre le type électrolyte fort (KCl) et l'électrolyte faible ($\text{CH}_3 \text{CO}_2\text{H}$). L'extrapolation de la courbe pour la région des grandes dilutions, qui comporte 4 points en ligne droite, conduit à la valeur $\Lambda_{\infty}^* = 152$.

La tangente à la courbe pour la région des grandes dilutions est très différente de celle prévue par la théorie de ONSAGER pour les électrolytes forts. En prenant $\Lambda_{\infty}^* = 152$ le coefficient α est égal à 66,7 tandis que sa valeur expérimentale est 255.

Dans ces conditions, on peut tenter d'expliquer ces écarts par une dissociation incomplète. La méthode décrite plus haut est appliquée en prenant pour première approximation de Λ_{∞}^* la valeur expérimentale $\Lambda_{\infty}^* = 152$.

Le calcul est résumé dans le tableau XI.

TABLEAU XI

équiv. $\frac{c}{\text{gr. / l. sol.}}$	γ	K'	f_+	f_-	K
$\Lambda_{100}^* = 150 \quad \alpha = 66,35 \quad q = \frac{1}{2}$ $\Lambda_{\infty}^{*'} = 149,8 \quad \alpha = 66,30$					
0,01450	0,896	$11,0 \cdot 10^{-2}$	0,883	0,911	$8,3 \cdot 10^{-2}$
0,00725	0,909	6,6	0,866	0,926	5,3
0,00362	0,915	3,6	0,907	0,942	3,1
0,00181	0,940	2,7	0,940	0,957	2,4
0,00091	0,964	2,3	0,963	0,970	2,1
0,00045	0,975	1,7	0,974	0,979	1,6
0,00011	0,993	1,5	0,987	0,989	1,5
$\Lambda_{100}^* = 152 \quad \alpha = 66,7 \quad q = \frac{1}{2}$ $\Lambda_{\infty}^{*'} = 151,5 \quad \alpha = 66,6$					
0,01450	0,885	$9,9 \cdot 10^{-2}$	—	—	$7,5 \cdot 10^{-2}$
0,00725	0,893	5,4	—	—	4,3
0,00362	0,903	3,1	—	—	2,6
0,00181	0,928	2,4	—	—	2,2
0,00091	0,951	1,7	—	—	1,6
0,00045	0,962	1,1	—	—	1,1
0,00011	0,984	0,7	—	—	0,7
$\Lambda_{100}^* = 154 \quad \alpha = 67,0 \quad q = \frac{1}{2}$ $\Lambda_{\infty}^{*'} = 153,5 \quad \alpha = 66,9$					
0,01450	0,873	$8,7 \cdot 10^{-2}$	—	—	$6,6 \cdot 10^{-2}$
0,00725	0,893	4,8	—	—	3,8
0,00362	0,890	2,6	—	—	2,2
0,00181	0,916	1,8	—	—	1,6
0,00091	0,940	1,3	—	—	1,2
0,00045	0,951	0,8	—	—	0,7
0,00011	0,972	0,4	—	—	0,4

Pour le calcul de K , nous avons utilisé les coefficients d'activité déterminés dans la première partie de ce travail. Les valeurs de f_+ et f_- , correspondant aux dilutions plus grandes que les dernières déterminations expérimentales, ont été calculées par la formule de DEBYE (36) en prenant pour α les valeurs trouvées précédemment. Il ne paraît pas opportun, étant données les variations

considérables du rapport $\frac{c\gamma_2}{1-\gamma}$ en fonction de c , de faire une nouvelle approximation sur les coefficients d'activité en les corrigeant du coefficient de dissociation, dont les valeurs respectives sont assez voisines de l'unité.

On voit que dans les limites compatibles avec les résultats expérimentaux, $150 < \Lambda_\infty^* < 154$, aucune valeur de Λ_∞^* ne permet d'obtenir une valeur constante pour K et les variations de K ne sont pas seulement imputables à l'erreur

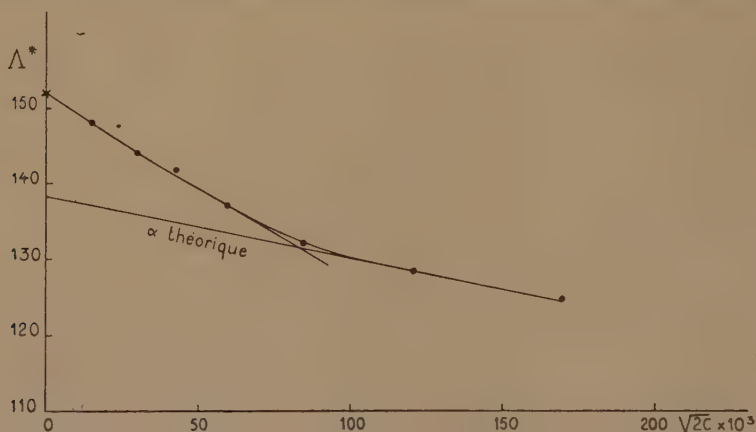


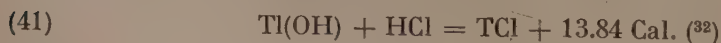
Fig. 2.

due au fait que γ est grand, puisque K décroît régulièrement avec c pour toutes les valeurs de Λ_∞^* . Les valeurs que l'on obtient pour la pente à l'origine de la courbe $K' = \psi(\sqrt{2}c)$ sont environ 20 fois plus grandes que celles prévues par la théorie.

Dans ces conditions on est amené à conclure que l'azoture de thallium se rapproche du type électrolyte fort, bien que la tangente à la courbe $\Lambda^* = \psi(\sqrt{2}c)$ ne soit pas, à la limite, celle prévue par la théorie de ONSAGER, (nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur ce fait) et qu'il soit illusoire de chercher à déterminer un coefficient de dissociation.

Cette conclusion n'est d'ailleurs pas surprenante si on se réfère aux données thermodynamiques relatives à l'hydroxyde de thallium et à l'acide azothydrique N_3H . Ce dernier est un acide faible du même type que CH_3CO_2H . Les valeurs obtenues par WEST ⁽¹¹⁾ pour la constante de dissociation varient entre $1,6 \cdot 10^{-5}$ et $1,9 \cdot 10^{-5}$. Les mesures les plus récentes de M. QUINTIN ⁽³⁰⁾ donnent $K = 2,8 \cdot 10^{-5}$.

Par contre $Tl(OH)$ doit être considéré comme un électrolyte fort ainsi qu'en témoignent d'une part les mesures de conductibilité de OSTWALD ⁽³¹⁾ qui, utilisées ultérieurement montrent qu'il suit normalement la formule de ONSAGER pour un électrolyte fort (α théorique = 108, α exp. = 115) et d'autre part les valeurs des chaleurs de neutralisation de $Tl(OH)$ par les acides forts :



Il est logique d'admettre que $N_3 Tl$ se comporte d'une manière analogue à $CH_3 CO_2 Na$, par exemple, qui est un électrolyte fort.

Il faut aussi remarquer que la valeur obtenue expérimentalement $\Lambda_\infty^* = 152$ est de beaucoup supérieure à celle que l'on déduit des valeurs des conductibilités ioniques de N_3^- et de Tl^+ extraites de la littératures ⁽¹⁶⁾ ^(25b)

$$\Lambda_\infty^* = l_{N_3^-} + l_{Tl^+} = 140.5.$$

Cependant si on étudie la courbe $\Lambda^* = \psi(\sqrt{2c})$ on constate qu'elle présente nettement deux pentes différentes : pour la portion correspondant aux grandes dilutions $\sqrt{2c} < 0,085$ $\alpha = 255$, pour la portion correspondant aux solutions plus concentrées $0,085 < \sqrt{2c} < 0,170$, $\alpha = 66$, qui est précisément la pente de ON-SAGER. Si on extrapole cette première partie de la courbe, comme on est en droit de le faire dans le cas d'un électrolyte fort, on trouve $\Lambda_\infty^* = 138$, valeur en assez bon accord avec celles de la littérature.

On peut alors penser qu'à partir d'une certaine dilution, il se produit une réaction au sein de la solution qui modifie la nature de l'électrolyte.

CONCLUSION

L'ensemble de ces recherches montre que la théorie des interactions ioniques rend compte d'une manière satisfaisante de la plupart des propriétés électrochimiques des solutions d'azoture de thallium. Il y a lieu cependant de préciser que si la formule générale de GRONWALL, LA MER et SANDVED, conduit à des résultats corrects pour la détermination des grandeurs liées à l'ion individuel, elle ne peut s'appliquer en toute rigueur à la détermination du coefficient d'activité moyen de l'électrolyte et du potentiel normal de la pile sans transport; elle postule en effet l'égalité des rayons des deux ions constitutifs de l'électrolyte, condition qui est fort loin d'être réalisée dans le cas de l'azoture de thallium dont les rayons des ions sont, ainsi que je l'ai déterminé, dans le rapport de 1 à 10.

Il ne faut pas cependant exagérer l'importance des écarts dans le calcul de grandeurs moyennes de l'électrolyte, car en définitive, si l'on s'en rapporte, par exemple, au potentiel normal, on trouve pour la pile sans transport, en utilisant directement la formule de LA MER

$$E_0 = 6298 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ v.}$$

la valeur la plus probable étant, ainsi que je l'ai établi à partir des coefficients d'activité individuels des ions,

$$E_0 = 6291 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ v.}$$

L'étude d'un électrolyte dont les ions ont des dimensions si dissemblables est particulièrement intéressante, puisque les vérifications auxquelles elle conduit ne donnent que plus de valeur à la théorie de DEBYE et HÜCKEL.

Malgré cela, la connaissance de ces solutions est encore imparfaite. Bien qu'on soit amené à considérer l'azoture de thallium comme un électrolyte fort, l'étude de la conductibilité des solutions de $N_3 \text{ Tl}$ soulève cependant des difficultés. L'application des formules déduites de la théorie des interactions ioniques, ne rend pas complètement compte des résultats expérimentaux, en particulier on ne retrouve la pente d'ONSAGER que pour une seule portion de la courbe de conductibilité.

Préciser la signification physique des phénomènes qui régissent les équilibres dans ces solutions est sans doute fort délicat.

Il est naturel de songer à une hydrolyse de la solution. Mais celle-ci ne doit pas s'effectuer suivant la réaction simple



puisque le pH de la solution varie fort peu, comme je l'ai constaté, avec la concentration, alors que $Tl(OH)$ doit être considérée comme base forte. La formation de $Tl(OH)$ dans ces conditions ne rend pas compte non plus du rayon anormalement petit de l'ion Tl . Cependant l'existence possible lors de l'hydrolyse d'autres hydrates de thallium pourrait sans doute expliquer cette anomalie.

Il y a lieu de signaler ici les anomalies rencontrées par certains auteurs dans le comportement physico-chimique des sels de thallium.

C'est ainsi que I. PEYCHÈS ⁽³⁴⁾ étudiant le pouvoir rotatoire et la conductibilité de solutions aqueuses de tartrate de thallium a trouvé pour ce sel des résultats très différents de ceux qu'il obtenait pour les tartrates alcalins. L'hypothèse d'une association d'ions, au sens de Bjerrum, lui a permis d'expliquer ces résultats anormaux.

D'autre part, I. A. COWPERTHWAIT, V. K. LA MER et BORKSADE ⁽³⁵⁾ dans l'étude de l'activité du chlorure de thallium ont obtenu pour le rayon moyen de ce sel une valeur estimée par eux anormalement petite ($a = 0,93\text{\AA}$ au lieu de $3,3\text{\AA}$ à partir des mesures sur la structure des cristaux). Si on calcule au moyen de cette valeur et de celle probable de l'ion Cl^- ($0 < a < 2\text{\AA}$) le rayon de l'ion Tl^+ , on trouve un résultat du même ordre de grandeur que celui obtenu ici.

Ces auteurs ont expliqué cette anomalie en admettant une dissociation incomplète de $ClTl$. Il semble cependant que dans le domaine de concentration étudié par eux, $0,0001M < c < 0,008M$, cette hypothèse soit peu vraisemblable puisque les valeurs correspondantes du coefficient de dissociation ne seraient pas très différentes de l'unité, pour les solutions très diluées ($\gamma = 0,980$ pour $c = 0,01 M$).

Nous savons sans aucun doute possible que l'ion Tl^+ est un ion de petite dimension ($a = 1,36\text{\AA}$ par les mesures de susceptibilité magnétique, et $1,49\text{\AA}$ par l'étude des cristaux aux rayons X); il est intéressant de noter que la présence dans la solution d'une aussi faible quantité de molécules non dissociées, conduise à des valeurs calculées si anormalement petites pour la dimension de l'ion.

On est alors amené à penser que dans le cas de l'azoture de thallium, le phénomène responsable des écarts, hydrolyse, dissociation incomplète, ou association ionique au sens de BJERRUM puisse être assez peu marqué, pour échapper à certaines investigations expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CURTIUS. — *Ber.*, **23**, 3023 (1867).
- (2) HITTORF. — *Z. phys. Chem.*, **10**, 593 (1901).
- (3) PERATONER et ODDO. — *Gazz.*, **25**, 11, 13 (1895) et **30**, 11, 85 (1900).
- (4) SZARVASY. — *J. Chem. Soc.*, **77**, 603 (1900).
- (5) BRINER, WINKLER. — *Helv. chim. Acta*, **6**, 429 (1923) et *J. Chim. Phys.*, **20**, 201 (1923).
- (6) TURRENTINE. — *J. Am. chem. Soc.*, **33**, 803 (1911).
- (7) BROWNE, HOLMES, KING. — *J. Am. chem. soc.*, **41**, 1769 (1919).
- (8) R. AUDUBERT et E.-T. VERDIER. — *C. R.*, **208**, 984 (1939).
- (9) R. AUDUBERT et C. RACZ, *C. R.*
- (10) HANTZSCH. — *Ber.*, **32**, 3072 (1899).
- (11) WEST. — *J. chem. Soc.*, **77**, 707, (1900).
- (12) W. OSTWALD. — *J. Prak. chem.*, [2] **43**, 207 (1901).
- (13) OLIVERI-MANDALA, *Gazz.*, **46**, 298 (1916).
- (14) BIRCHENBACH et HUTTER. — *Z. Anorg. chem.*, **190**, 41 (1930).
- (15) A.-C. TAYLOR et L.-F. NIMNS. — *J. Am. chem. Soc.*, **60**, 262 (1938).
- (16) E.-H. RIESENFELD et F. MÜLLER. — *Z. Elek.*, **37**, 41 (1935).
- (17) G.-N. LEWIS. — *J. Am. chem. Soc.*, **34**, 1631 (1922).
- (18) G.-N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances*, New-York (1923).
- (19) N. BJERRUM. — *Z. Elek.*, **24**, 321 (1918).
- (20) J.-J. VAN LAAR. — *Z. Phys. chem.*, **15**, 457 (1894) ; **19**, 318 (1896) ; *Archives Musée Taylor* (II), **7**, 59 (1900).
- (21) S.-R. MILNER. — *Phil. Mag.*, **23**, 551 (1912) ; **25**, 742 (1913).
- (22) I.-C. GOSH, *Trans. Faraday Soc.*, **15**, 154 (1919) ; *J. chem. Soc.*, **113**, 449, 627, 707, 790 (1918) ; *Z. Phys. chem.*, **98**, 211 (1921).
- (23) P. DEBYE et E. HÜCKEL. — *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923).
P. DEBYE. — *Physik, Z.*, **25**, 185 (1924).
Z. Phys., chem., **130**, 56 (1927), *Z. Elek.*, **39**, 478 (1933).
Struktur der Materie, Hirzel, Leipzig (1933).
- P. DEBYE et FALKENHAGEN. — *Phys. Z.*, **29**, 121 et 401 (1928).
- (24) T.-H. GRÖNWALL, V.-K. LA MER et K. SANDVED. — *Phys. Z.*, **29**, 358 (1928).
- (25^a) T.-W. RICHARDS et FARRINGTON DANIELS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1732 (1919).
- (25^b) G. JONES et SCHUMB. — *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **56**, 199 (1921).
- (26) H.-S. HARNED et EHLERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2179 (1923).
- (27) R.-H. GERKE. — *J. Am., chem. soc.*, **44**, 1684 (1922).
I.-A. COWPERTHWAITTE et V.-K. LA MER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4333 (1931).
- (28) V. CORONA GWINNE TREW. — *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1658 (1937).
- (29) ONSAGER. — *Phys. Z.*, **28**, 277 (1927).
- (30) M. QUINTIN. — *C. R.*, **210**, 625 (1940).
- (31) W. OSTWALD. — *J. Prak. chem.*, [2], **35**, 115 (1887).
- (32) E. PETERSEN. — *Z. phys. Chem.*, **4**, 384 (1884).
- (33) J. THOMSEN. — *J. Prak. chem.*, [2] **12**, 98 (1875).
- (34) I. PEYCHÈS. — *Ann. Physique*, (11) **6**, 856 (1936).
- (35) I. A. COWPERTHWAITTE, V.-K. LA MER et J. BORKSADE, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 544 (1934).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA PRÉCIPITATION DES HYDROXYDES ET DES SELS BASIQUES DES MÉTAUX LOURDS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Juin 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

